OCT 24 193

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

29. BAND HEFT 6 SEPTEMBER 1935

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Physik. Chem. (B)

Inhalt.

Seite

Karl Wilhelm Hausser, Richard Kuhn und *Georg Seitz*, Lichtabsorption und Doppelbindung. V. Über die Absorption von Verbindungen mit konjugierten Kohlenstoffdoppelbindungen bei tiefer Temperatur. (Mit 24 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 6. 35) 391

Karl Wilhelm Hausser, Richard Kuhn und *Ernst Kuhn*, Lichtabsorption und Doppelbindung. VI. Über die Fluorescenz der Diphenylpolyene. (Mit 22 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 6. 35) 417

J. Arvid Hedvall und *Folke Sandford*, Über den Einfluss der ferromagnetischen Umwandlung auf die Katalysierfähigkeit von Nickel in bezug auf die Reaktion $2\,CO = CO_2 + C$. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 7. 35). 455

Autorenregister von Band 29 464

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

G. Spacu und *E. Popper*, Refraktometrische Untersuchungen wässeriger Lösungen von Salzgemischen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 12. 8. 35.)

D. Balarew, Die Übertragung der Oberflächenstörungen in das Innere der Realkristallsysteme. (Eingegangen am 22. 8. 35.)

E. H. Riesenfeld und *T. L. Chang*, Die kritischen Daten von leichtem und schwerem Wasser und ihr Dichte-Temperatur-Diagramm. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 8. 35.)

Erwin Steurer, Bemerkung zu der Untersuchung Billroths über „Die Absorption substituierter Benzole. VI". (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 8. 35.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, die gleiche Anzahl auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Komplizierte Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, dass Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Weitere Kosten müssen den Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Bunsenstrasse 9, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Kiel, Institut für physik. Chemie, Gutenbergstr. 76.

Lichtabsorption und Doppelbindung. V.

Über die Absorption von Verbindungen mit konjugierten Kohlenstoffdoppelbindungen bei tiefer Temperatur[1]).

Von

Karl Wilhelm Hausser, Richard Kuhn und **Georg Seitz.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg, Institute für Physik und Chemie.)

(Mit 24 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 6. 35.)

Die Absorptionsspektren der Diphenylpolyene, der Polyencarbonsäuren und des Lycopins bei tiefer Temperatur zeigen eine einfache Gesetzmässigkeit. Die Lage der Banden ist durch die Formel

$$\nu = (\nu_0 + l \cdot 37{\cdot}0 + m \cdot 47{\cdot}1) \cdot 10^{12}\ \mathrm{sec}^{-1} \quad (l, m = 0, 1, 2 \ldots)$$

gegeben.

Bei den Diphenylpolyenen treten noch kurzwelligere Banden auf, die in bezug auf Lage und Struktur den Diphenylbanden gleichen. Diese Banden sind für alle Glieder der Reihe etwa gleich hoch; sie werden den Phenylresten zugeordnet.

Die Diphenylacetylene zeigen ganz andere Spektren.

Bei den komplizierteren Porphyrinspektren konnte gezeigt werden, dass die stärksten Banden mit denen des $C{=}C$-Spektrums der aliphatischen Polyene übereinstimmen.

I. Methodik.

In der Absicht die Absorptionsbanden der Diphenylpolyene, die in Lösung bei Zimmertemperatur zu beobachten sind, noch weiter aufzuspalten, haben wir diese Verbindungen auch unter folgenden Bedingungen untersucht:

1. in fester Form,
2. in Dampfform,
3. in Lösung bei $-196°$.

Da es sich um Feststellung der Feinstruktur handelte, wurde von der im hiesigen Institut für Absorptionsmessungen bei Zimmertemperatur verwendeten lichtelektrischen Methode[2]) abgegangen. Alle Absorptionsmessungen wurden auf photographischem Wege gemacht. Dazu stand ein Quarzspektrograph von Zeiss nach Löwe-

[1]) Dissertation der Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg, eingereicht am 30. Mai 1934 bei der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät.

[2]) Pohl, R. W., Naturwiss. **15** (1927) 433.

SCHUMM (Öffnungsverhältnis 1:12) zur Verfügung. Die Dispersion betrug bei 500 mμ 265 Å/mm, bei 250 mμ 24 Å/mm. Der Quarzspektrograph konnte in einen Gitterspektrographen umgebaut werden, der eine Dispersion von 39 Å/mm hatte. Gleichzeitig konnte er durch Auswechseln des Gitters als Spektroskop zum visuellen Beobachten benutzt werden.

Als Lichtquelle diente für das sichtbare Gebiet und das nahe Ultraviolett der NERNST-Stift (95 Volt, 1·35 A), im ultravioletten Gebiet die wassergekühlte Wasserstofflampe (2000 Volt, 0·2 bis 0·3 A).

II. Absorption der festen Substanzen.

Die Diphenylpolyene ($n = 1$ bis 7) wurden im Hochvakuum aus einem Tantalschiffchen auf Quarzplatten aufgedampft. Die Schichten zeigten im Mikroskop kristalline Struktur. Die Kristalle waren bei Stilben am grössten, und nahmen mit der Zahl der Doppelbindungen an Grösse ab. Bei Stilben konnte keine zusammenhängende Schicht von genügend kleiner Dicke erhalten werden. Die Kristalle lagen einzeln nebeneinander. Die höheren Diphenylpolyene (Pentaen, Hexaen und Heptaen) liessen sich nicht ohne Zersetzung verdampfen.

Die kontinuierliche Absorption überwog auch bei den dünnsten Schichten bei weitem, so dass sich die Maxima nur sehr schwach abhoben. Offenbar bilden die Kristalle keine ganz zusammenhängende Schicht, wodurch der überwiegende Teil des Lichtes zwischen den Kristallen hindurchkommt. Um mit festen Schichten arbeiten zu können, wurde daher versucht, die Substanzen in fremde Körper einzubauen.

Ungefähr 1 mg Substanz, Diphenyloktatetraen, wurde in etwa 10 cm³ Benzol gelöst und einer Kollodiumlösung beigegeben. Die Lösung wurde in eine plane runde Schale von 9·5 cm Durchmesser gegossen, und bei Zimmertemperatur abgedampft, bis sie zähe war; dann wurde ein beschwerter Ring auf die Schicht gelegt, der das Aufrollen verhinderte, und diese bei ungefähr 60° C vollständig getrocknet.

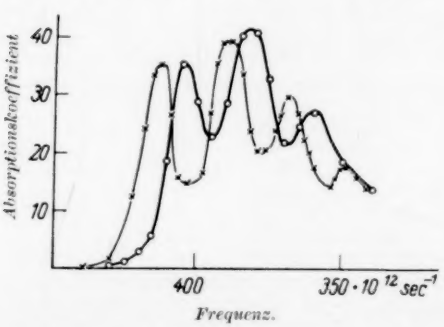


Fig. 1. Relative Absorptionsspektren von Diphenyloktatetraen. a) ×——× in Kollodiumschicht bei —196° (photogr.). b) o——o in Xylollösung bei Zimmertemperatur (lichtelektrisch). Die Höhe der ersten Absorptionsbanden wurde willkürlich gleichgesetzt.

Diese Substanzschichten, die man auch als Lichtfilter benutzen kann, zeigen eine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen gegenüber der Lösung bei Zimmertemperatur, auch werden die Banden etwas schärfer, aber selbst bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes (—196°) zeigen die Banden keine Feinstruktur (Fig. 1).

Zur quantitativen Auswertung waren diese Filter nicht geeignet, da die Höhe der Absorption sehr beträchtlich schwankte und immer kleiner blieb, als nach der Absorption der Substanzen in Lösung zu erwarten war.

Ähnlich waren die Ergebnisse mit Benzylcellulose- und Gelatinefiltern. Die Absorption liegt bei allen Filtern in der gleichen Gegend.

III. Absorption der Substanzdämpfe.

Die Substanz wurde in eine 20 mm dicke Küvette gefüllt. Diese wurde evakuiert und abgeschmolzen. Die Küvette lag in feine Kupferspäne eingebettet in einer Fassung, die am unteren Ende eine Heizpatrone, wie sie bei elektrischen Lötkolben üblich sind, trug. In der Fassung waren gegenüberliegend zwei Löcher, um durch Fassung und Küvette hindurchstrahlen zu können. Der Heizstrom war regulierbar, so dass man jede Temperatur bis 300° einstellen konnte (Fig. 2).

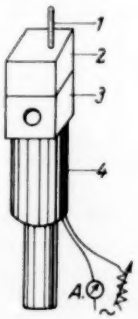


Fig. 2. Heizofen für Untersuchung der Dampfabsorption. *1* Thermometer, *2* Abnehmbarer Deckel, *3* Kupferfassung für die Küvette, *4* Heizpatrone.

Von den Diphenylpolyenen liessen sich nur die ersten Glieder der Reihe ohne Zersetzung verdampfen[1]). Die Schmelzpunkte liegen zwischen 100 und 200° C.

Die Absorptionsspektren der Dämpfe zeigen keine Feinstruktur. Die Banden sind sogar verwaschener als in Lösung bei Zimmertemperatur. Die Mittelwerte der Lagen der Absorptionsmaxima sind in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Lage der Absorptionsbanden der Diphenylpolyene in Dampfform in 10^{12} sec^{-1}.

Bezeichnung der Banden	Stilben	Diphenyl-butadien	Diphenyl-hexatrien	Diphenyl-oktatetraen
I	979	936	883	839
II	1017	976	929	884
III	—	1025	971	931
IV	—	—	1020	975

Aus der Fig. 3 sieht man, dass die Dampfspektren gegenüber den Lösungen bei Zimmertemperatur nach kurzen Wellen verschoben sind. Diese Verschiebung der Spektren, die auf Temperatur- oder Lösungsmitteleinfluß beruhen kann, ist nicht bei allen untersuchten Polyenen gleich. Sie scheint mit der Zahl der Doppelbindungen zuzunehmen. Dieser Effekt kann durch die Unsicherheit

[1]) Schon Tetraen zeigt teilweise Zersetzung und liefert unsichere Werte.

der Werte vorgetäuscht sein, denn es handelt sich um breite Banden, er kann aber auch durch die verschiedene Temperatur hervorgerufen sein. (Die Temperatur der Dämpfe nahm im selben Sinne zu.)

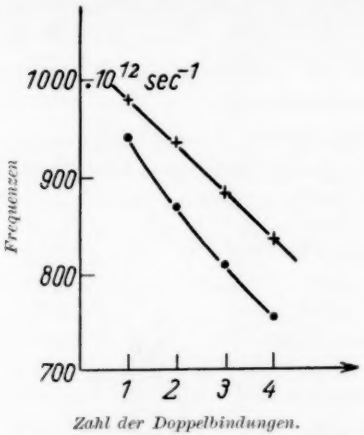


Fig. 3. Lage der ersten Banden der Diphenylpolyene (•) in Alkohol bei Zimmertemperatur und (+) in Dampf zwischen 100° und 200° C.

Der Abstand der Einzelbanden beträgt bei allen Substanzen ungefähr $44 \cdot 10^{12}$ sec^{-1}. Das ist der gleiche Abstand, der bei den Substanzlösungen bei Zimmertemperatur gefunden wurde[1]).

Dass die Absorptionsspektren der Dämpfe keine Feinstruktur zeigten, hat seinen Grund in der Versuchsanordnung. Da nur eine 20 mm dicke Küvette zur Verfügung stand, musste der Dampfdruck sehr hoch gewählt werden (einige Zehntel mm *Hg*); dadurch ist die gegenseitige Störung der Moleküle so gross, dass keine linienhafte Absorption erwartet werden kann.

Zur quantitativen Auswertung waren die Absorptionsaufnahmen nicht geeignet. Nach längerer Belichtung zersetzen sich alle untersuchten Substanzen[2]). Die Zersetzungsprodukte schlugen sich an den Wänden nieder, und zwar da, wo das Licht auftraf. Da die Zersetzungsprodukte erst bei viel höheren Temperaturen verdampfen und auch in anderen Spektralgebieten absorbieren, wurde die Absorption mit zunehmender Belichtungszeit immer kleiner.

IV. Absorption der Lösungen bei −196°.

1. Die Substanzen wurden in einer Mischung von Äther—Alkohol 1:1 aufgelöst. Die Lösung wurde in einer Quarzküvette oder einem Quarzreagensglas in flüssigen Stickstoff[3]) gestellt, der sich in einem unversilberten Dewargefäss aus Quarz (Höhe 6·7 cm, innerer Durchmesser 2·5 cm) befand.

Der flüssige Stickstoff zeigt Durchlässigkeit bis 210 mμ und besitzt keine Absorptionsbanden in dem zu untersuchenden Gebiet.

Es hat sich allerdings gezeigt, dass der flüssige Stickstoff nicht immer rein war. Es wurden im Wellenlängengebiet 246 mμ bis 285 mμ Absorptionsbanden gefunden, die auf Verunreinigung mit Sauerstoff schliessen lassen. Die Banden stimmen gut mit den von Finkelnburg und Steiner[4]) für hochkomprimierten

[1]) Hausser, K. W., Z. techn. Physik **15** (1934) 15. [2]) trans-Stilben geht in die cis-Form über. [3]) Der I. G. Farbenindustrie A.-G. sind wir für die freundliche Überlassung zu grossem Dank verpflichtet. [4]) Finkelnburg und Steiner, Z. Physik **79** (1932) 69.

Tabelle 2. Sauerstoffbanden in mμ.

Finkelnburg u. Steiner komprimierter Sauerstoff	Eigene Werte flüssiger Sauerstoff	Finkelnburg u. Steiner komprimierter Sauerstoff	Eigene Werte flüssiger Sauerstoff
283·2—285·9	285·7	256·3	256·2
		255·3	255·5
279·6		254·3	254·7
278·4	279·8		
277·5		252·5	253·1
		251·8	252·1
274·0	274·7	251·0	251·3
273·0	273·2		
272·1	272·2	249·7	
		248·9	249·3
269·0	269·6	248·1	
267·8	268·4		
267·2	267·4	247·3	
		246·5	246·1
264·2	264·7	245·8	
263·2	263·6		
262·5	262·5	244·0	
260·0	260·0		
259·1	259·0		
258·3	258·2		

Sauerstoff gefundenen Banden überein. In der Tabelle 2 sind die gefundenen Werte zusammengestellt[1]).

Da die Lage der Sauerstoffbanden bekannt war, konnten sie bei der Auswertung der Aufnahmen ausgeschaltet werden.

Äther—Alkohol 1:1 hat sich als das günstigste Lösungsmittel erwiesen; da sich aber die höheren Diphenylpolyene in Äther—Alkohol zu wenig lösen, wurde eine möglichst konzentrierte Xylollösung hergestellt und dann mit Äther—Alkohol so weit als nötig verdünnt. Die Lösungen in Äther, Alkohol oder Xylol allein kristallisieren beim Abkühlen aus und rufen dadurch starke Trübung hervor, während das Gemisch bei Beachtung verschiedener Vorsichtsmassregeln unterkühlt werden kann und klar bleibt. Die Wahrscheinlichkeit des Auskristallisierens wurde dadurch verringert, dass man das Reagensglas mit der Lösung langsam in den flüssigen Stickstoff einbrachte, und die Lösung ganz allmählich von unten her abkühlte. Ein kleiner Teil der Lösung stand über dem Stickstoff (Lösungsspiegel höher als Stickstoffspiegel).

Als Absorptionsgefässe wurden Quarzreagensgläser verwendet[2]). Das Reagensglas wurde durch eine Filzplatte auf dem Dewar-Gefäss gehalten. Hiermit wurde auch verhindert, dass der Wasserdampf der Luft, der ganz beträchtliche Trübungen hervorruft, in den flüssigen Stickstoff gelangen konnte.

Der Strahlengang ist aus Fig. 4 ersichtlich.

[1]) Die Absorptionsaufnahmen wurden zum Teil mit einem Steinheil-Quarzspektrographen von grosser Brennweite aufgenommen. [2]) Planparallele Küvetten konnten nicht benutzt werden, weil sie zu leicht sprangen.

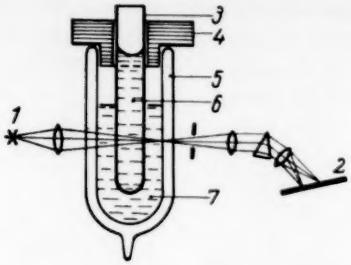


Fig. 4. Versuchsanordnung für Absorptionsaufnahmen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs.

1 Lichtquelle, *2* Photographische Platte, *3* Reagensglas aus Quarz, *4* Filzplatte, *5* DEWAR-Gefäss aus Quarz, *6* Lösung, *7* Flüssiger Stickstoff.

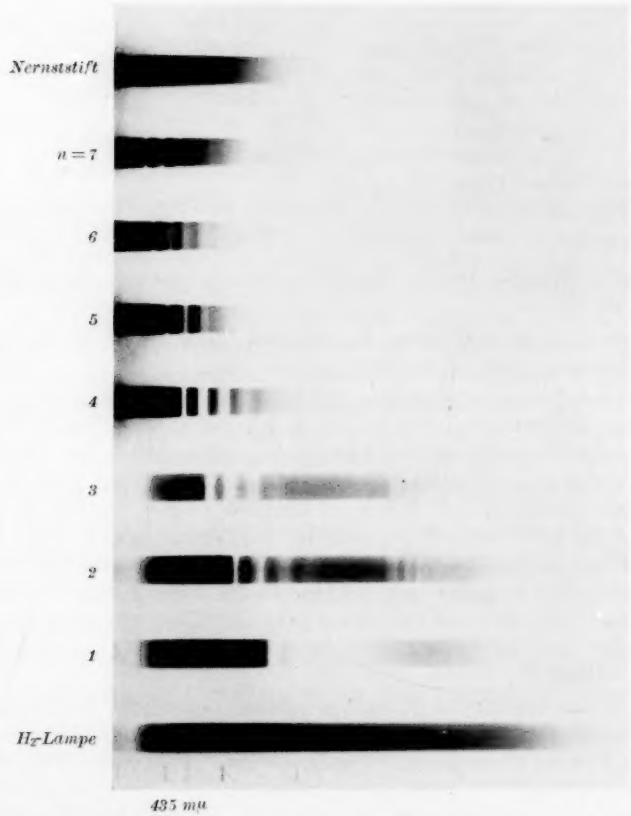


Fig. 5. Absorptionsaufnahmen der 7 Diphenylpolyene in Äther—Alkohol bei —196°. Bei Stilben bis Trien wurde die H_2-Lampe und bei den restlichen Polyenen der NERNST-Stift als Lichtquelle benutzt. (n = Zahl der aliphatischen Kohlenstoffdoppelbindungen.) (In den Lösungen von Diphenylbutadien und Hexatrien war etwas Xylol enthalten, wodurch unterhalb 270 mμ die Xylolbanden auftreten.)

2. Aus der photographischen Aufnahme der Absorptionsspektren der Diphenylpolyene (Fig. 5) sieht man, wie die Banden mit der Zahl der Kohlenstoffdoppelbindungen ($C=C$) nicht nur nach längeren Wellen rücken, sondern auch schärfer werden.

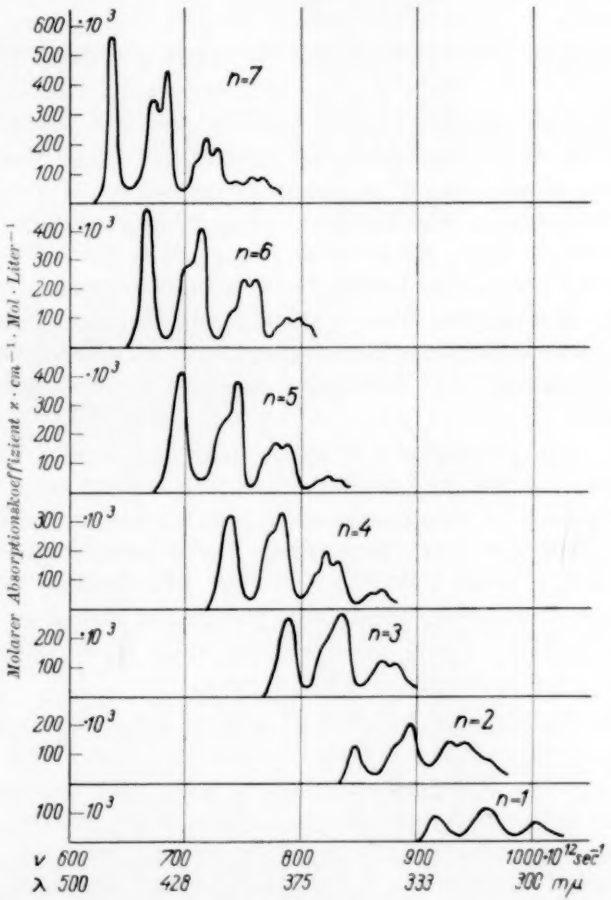


Fig. 6. Absorptionsspektren der Diphenylpolyene $C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$ in Äther—Alkohol bei —196°.

Die erste, langwelligste, Bande bleibt auch bei —196° unaufgespalten. Die weiteren Banden zeigen Aufspaltungen in mehrere Teilbanden.

In der Fig. 6 sind die photometrierten und umgerechneten Absorptionsspektren der Diphenylpolyene in Äther–Alkohol bei −196° aufgetragen[1]).

Die Berechnung der Absorptionskonstante geschah nach dem LAMBERTschen Gesetz:

$$\varkappa = \frac{2{\cdot}30}{c \cdot d} \log_{10} \frac{J_0}{J}.$$

Um aus den Schwärzungen auf die relative Energie schliessen zu können, wurden die Schwärzungskurven aufgenommen; dazu wurde die Belichtungszeit konstant gehalten und die Intensität durch Filter mit bekannter Durchlässigkeit geschwächt. Diese Aufnahmen wurden mit einem von H. v. OEHMCKE gebauten Mikrophotometer[2]) ausgemessen, und die Schwärzung in Abhängigkeit von der Intensität aufgetragen. Es hat sich gezeigt, dass die Schwärzungskurven der Agfa-Superpanplatten, die bei allen Aufnahmen verwendet wurden, in dem untersuchten Wellenlängengebiet nur ganz wenig verschieden waren, so dass es genügte, für alle 50 mμ eine Schwärzungskurve aufzunehmen. Für dazwischen liegende Wellenlängen wurde interpoliert.

Die J_0- und J-Aufnahmen wurden immer auf dieselbe Platte gemacht, wobei bei der J_0-Aufnahme statt der Lösung reine Äther–Alkohol-Mischung in den flüssigen Stickstoff gebracht wurde. Dadurch konnten Streuung, Absorption und Reflexion der durchstrahlten Medien sowie Fehler der Platten (verschiedene Emulsion, Schleier oder Einfluss der Behandlung) möglichst eliminiert werden. Auf dieselbe Platte wurde das Spektrum einer *Hg–Cd*-Lampe zur Bestimmung der Wellenlänge aufgenommen.

Die Ausmessung der Aufnahmen geschah am Mikrophotometer, das eine horizontale und vertikale Verschiebung der Platte zuliess. Der Abstand der Messpunkte wurde je nach der Änderung der Schwärzung bzw. des Ausschlags am Galvanometer gewählt. Zuerst wurden die Absorptionsaufnahmen ausgemessen und dann an den entsprechenden Punkten die J_0-Aufnahmen. Das Verhältnis der aus den Schwärzungskurven abgelesenen Intensitäten stellte dann das gesuchte J_0/J für die betreffenden Punkte (Wellenlängen) dar.

Bei der Berechnung der Konzentration musste die Kontraktion beim Abkühlen berücksichtigt werden. Die Kontraktion von

[1]) Bei den höheren Polyenen waren einige Prozent Xylol beigegeben.

[2]) v. OEHMCKE, H., Z. techn. Physik **72**, Heft 2 (1934).

Äther—Alkohol 1:1 ergab sich beim Abkühlen von $+20°$ auf $-195°$ mittels folgender Methode zu ungefähr 19%:

Ein normales Reagensglas mit einem bei Zimmertemperatur bestimmten Volumen Äther—Alkohol wurde in den flüssigen Stickstoff gesteckt. Nach vollständiger Abkühlung liess sich durch Nachfüllen bis zu einer Marke die Volumenverminderung feststellen. Nach dem Erwärmen konnte als Kontrolle die Flüssigkeitssäule gemessen werden, die nun über die Marke reichte. Das Verhältnis des zu- bzw. abgegossenen Volumens zum ursprünglichen (abgekühlten) ergab dann die Kontraktion.

Vergleicht man das lichtelektrisch gewonnene Absorptionsspektrum von Diphenyloktatetraen in Xylol bei Zimmertemperatur mit

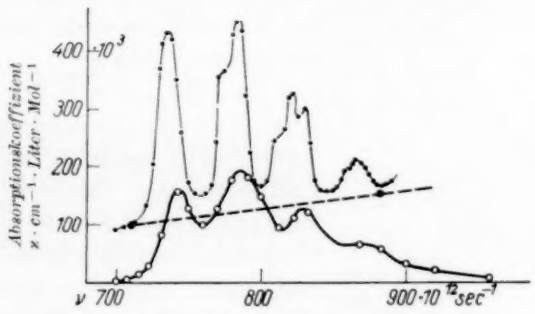


Fig. 7. Absorptionsspektrum des Diphenyloktatetraens in Xylol bei Zimmertemperatur (— o —) lichtelektrisch aufgenommen und in Äther—Alkohol bei $-196°$ auf photographischem Wege (— • —) erhalten. Ordinaten: ----.

dem auf photographischem Wege erhaltenen Spektrum der Äther—Alkohollösung bei $-196°$ (Fig. 7), so sieht man, dass die Tief-Temperaturbanden in ihrer Gesamtheit nicht nur schärfer, sondern auch höher sind. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den anderen Substanzen.

Vor der ersten Bande wurde bei Zimmertemperatur keine merkliche Absorption festgestellt, während bei $-196°$ eine beträchtliche Absorption vorhanden zu sein schien. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, dass der Absorption der gelösten Substanzen noch eine Streuung überlagert ist, denn es handelt sich bei den Äther—Alkohollösungen von $-196°$ um zähe Flüssigkeiten, die nie ganz ohne Trübung sind.

Bei allen Spektren wurde der kontinuierliche Untergrund (in Fig. 7 durch die gestrichelte Kurve angedeutet) abgezogen[1]).

[1]) Die Absorptionsspektren der Fig. 6 stellen also die auf photographisch-photometrischem Wege erhaltenen Absorptionskoeffizienten dar, vermindert um diese kontinuierliche Absorption.

Eine weitere Fehlerquelle stellt die nicht ganz definierte Schichtdicke dar; denn es wurde durch ein rundes Reagensglas gestrahlt. Durch den Vergleich der Absorptionsaufnahmen bei Zimmertemperatur mit gleicher Anordnung wie bei tiefer Temperatur, wobei an die Stelle von flüssigem Stickstoff Wasser trat, mit den lichtelektrischen Messungen bei definierter Schichtdicke wurde die wirksame Schichtdicke des Reagensglases bestimmt (0·6 cm). Die Genauigkeit der Absorptionskonstanten für die Diphenylpolyene bei −196° beträgt höchstens ±15%, so dass die Fehler der Schichtdicke noch innerhalb der Fehlergrenze liegen.

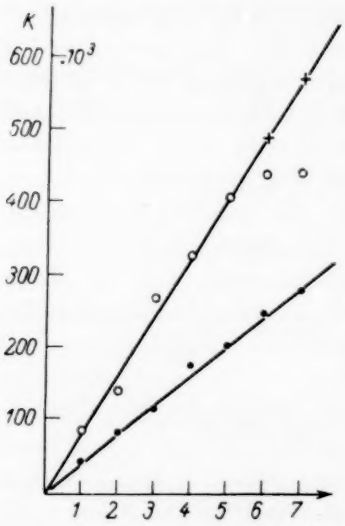


Fig. 8. Höhe der ersten Absorptionsbande in Abhängigkeit von der Zahl der aliphatischen Doppelbindungen. Benzollösung bei Zimmertemperatur (●●●) und Äther—Alkohol-Lösung bei −196° (○○○). Die Werte (+) von Hexaen und Heptaen sind extrapoliert.

Die Fig. 8 stellt die Höhe der Absorption des ersten Maximums in Abhängigkeit von der Zahl der Doppelbindungen dar. Die Werte der Diphenylpolyene in Benzol bei Zimmertemperatur aus den lichtelektrischen Messungen zeigen eine nahezu lineare Abhängigkeit. Dasselbe gilt für die ersten fünf Polyene bei −196°. Diphenyldodekahexaen und -tetradekaheptaen liefern zu kleine Werte, was auf Konzentrationsverringerung durch Auskristallisieren zurückzuführen ist; denn Hexaen und Heptaen lösen sich schon bei Zimmertemperatur sehr schlecht.

In den Absorptionsspektren der Fig. 6 sind immer nur drei bis vier Banden aufgetragen. Auf den Aufnahmen sind bis zu fünf Banden zu sehen, die aber wegen der schwachen Intensität nicht ausphotometriert werden konnten. Im Zeiss'schen Komparator war die Lage dieser Banden noch festzustellen.

Die Lage der Absorptionsbanden und Frequenzen ($10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1}$) ist in der Tabelle 3 aufgetragen und in der Fig. 9 graphisch dargestellt. Aus dieser Darstellung sehen wir, dass die Struktur der Banden bei allen Diphenylpolyenen sehr ähnlich ist. In der Tabelle 4

sind die $\Delta\nu$-Werte angegeben, d. h. die Abstände der Banden von der ersten Bande, die als Grundfrequenz angenommen wird.

Tabelle 3.

Lage der Absorptionsbanden der Diphenylpolyene in Äther–Alkohol bei −196° in $10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1}$.

Bezeichnung der Banden		Stilben	dien	trien	tetraen	pentaen	hexaen	heptaen
$I = \nu_0$		917·4	847·4	788·9	737·6	694·7	667·6	637·0
II	*a*	961·6	882·3	822·3	772·7	732·0	704·5	673·3
	b		893·2	832·5	783·2	742·9	714·5	682·6
III	*a*	1003·3	—	862·9	811·8	769·2	742·4	709·2
	b		929·0	870·5	820·8	778·9	752·3	719·4
	c		941·7	880·9	831·9	788·5	761·4	729·9
IV	*a'*	1048·3	—	—	—	—	777·1	746·6
	a		968·4	909·1	858·8	813·0	788·6	756·7
	b		978·0	918·8	868·2	825·3	800·0	766·3
	c		987·6	929·1	879·0	835·7	809·1	778·3
V	*a'*		—	—	896·4	—	824·9	795·8
	a		1023·9	954·9	906·3	—	835·7	805·4
	b			965·6	916·0	—	845·9	—
	c		—	978·2	930·0	—	—	—

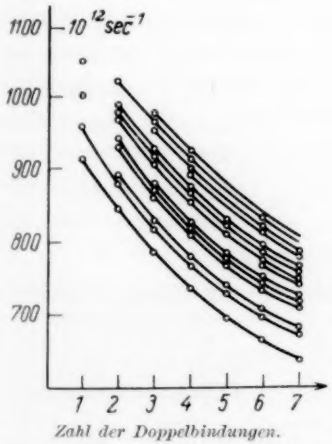


Fig. 9. Lage der Absorptionsbanden der Diphenylpolyene in Äther—Alkohol bei −196°.

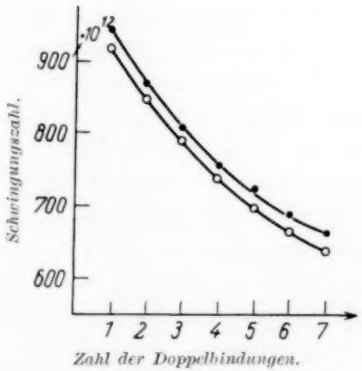


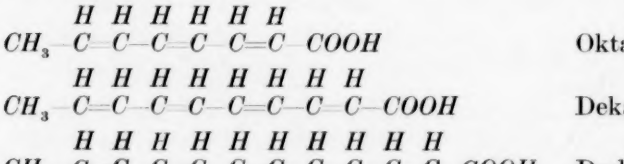
Fig. 10. Lage der ersten Absorptionsbanden der Diphenylpolyene (●) bei Zimmertemperatur, (○) bei tiefer Temperatur.

Tabelle 4. Abstände der einzelnen Banden von der Grundfrequenz. $\Delta\nu$-Werte in 10^{12} sec^{-1}.

Bezeichnung der Banden		Stilben	dien	trien	tetraen	pentaen	hexaen	heptaen
I		0	0	0	0	0	0	0
II	*a*	44·2	34·9	33·4	35·1	37·3	36·8	36·3
	b		45·8	43·6	45·6	48·2	47·7	45·6
III	*a*	85·9	—	74·0	74·2	74·5	74·2	72·2
	b		81·6	81·6	83·2	84·2	84·5	82·4
	c		94·3	92·0	93·3	93·8	95·0	92·9
IV	*a'*	131·5	—	—	—	—	109·4	109·6
	a		121·0	120·2	121·2	118·3	121·1	118·7
	b		130·6	129·9	130·6	130·5	130·6	129·3
	c		140·2	140·3	142·4	141·0	141·2	141·2
V	*a'*		—	—	158·8	—	157·9	158·8
	a		176·7	166·0	168·7	—	168·3	168·4
	b			176·7	178·4	—	178·5	—
	c		—	189·3	192·4	—	—	—

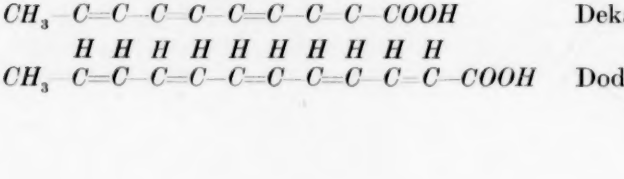
Der Vergleich der Absorption der Diphenylpolyene bei −196° und bei Zimmertemperatur ergibt folgendes: Kühlt man eine Äther–Alkohollösung der Polyene ab, so wandert das Absorptionsspektrum nach längeren Wellen. Aus der Fig. 10 ersieht man, dass die Verschiebung für alle Spektren gleich ist; sie beträgt ungefähr $26 \cdot 10^{12}$ sec^{-1}. Mit dieser Verschiebung tritt ein Schärfer- und Höherwerden sowie eine Aufspaltung der Banden ein. Die Absorptionskonstanten der ersten Banden (I) werden doppelt so gross. Die Ausmessung der von der Absorptionskurve überdeckten Fläche ergab eine Vergrösserung der Absorptionsfläche bei −196°, die jedoch noch innerhalb der Fehlergrenze liegt. Man kann also annehmen, dass die Halbwertsbreite etwa auf die Hälfte zurückgeht.

3. Von den aliphatischen Polyencarbonsäuren standen folgende zur Verfügung:



Oktatriensäure

Dekatetraensäure



Dodekapentaensäure.

Die Säuren zeigen bei Zimmertemperatur keine Aufspaltung, und bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ist sie nur etwa so stark wie die Aufspaltung der Diphenylpolyene bei Zimmertemperatur. Die Fig. 11 zeigt die relativen Absorptionskurven der Dodekapentaensäure bei Zimmertemperatur und −196°. Zum Vergleich der

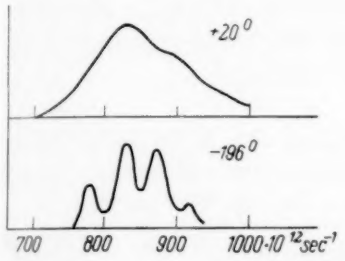


Fig. 11. Das Absorptionsspektrum der Dodekapentaensäure in Äther—Alkohol bei Zimmertemperatur und bei −196°.

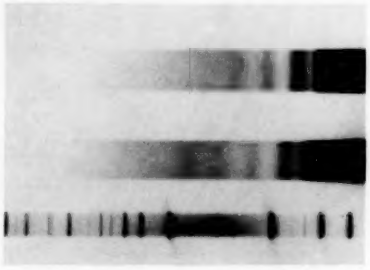


Fig. 12. Absorptionsspektrum des Diphenyloktatetraens bei Zimmertemperatur (oben) und der Dodekapentaensäure bei −196° (unten).

Diphenylpolyene und der ungesättigten Säuren sind in der Fig. 12 zwei Absorptionsaufnahmen wiedergegeben; Diphenyloktatetraen ist bei Zimmertemperatur und die Dodekapentaensäure bei −196° aufgenommen. Die Ähnlichkeit der Spektren sieht man auch aus der Tabelle 5, in der die entsprechenden Zahlenwerte angegeben sind.

Tabelle 5. Vergleich der Absorption des Diphenyloktatetraens und der Dodekapentaensäure.

	Diphenyloktatetraen in Äther-Alkohol +20°		Dodekapentaensäure in Äther-Alkohol −196°	
	Lage der Banden in $10^{12}\,sec^{-1}$	$\Delta\nu$	Lage der Banden in $10^{12}\,sec^{-1}$	$\Delta\nu$
I	759·7	0	781·5	0
II	803·3	43·6	826·4	44·9
III	847·3	87·6	871·7	88·6
IV	891·2	131·5	916·5	135·0

Die Lage der Absorptionsbanden der Polyencarbonsäuren ist in Tabelle 6 und der graphischen Darstellung Fig. 13 angegeben. Wir

sehen, dass die Spektren unter sich sehr ähnlich sind. Die Banden wandern mit zunehmender Zahl der Doppelbindungen nach längeren Wellen. Die Verschiebung ist stärker als bei den Diphenylpolyenen; beim Übergang von vier zu fünf Doppelbindungen tritt z. B. bei den Säuren eine Verschiebung von $90 \cdot 10^{12}$ sec^{-1} ein, während sie bei den Diphenylpolyenen nur $43 \cdot 10^{12}$ sec^{-1} beträgt.

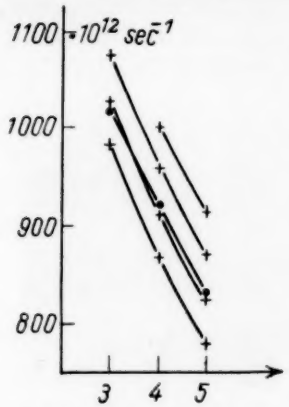
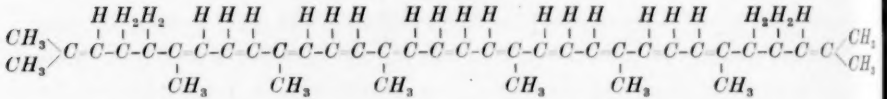


Fig. 13. Lage der Banden der ungesättigten Säuren in Äther—Alkohol bei —196° (+) und in Alkohol bei Zimmertemperatur (•).

Tabelle 6. Lage der Absorptionsbanden der ungesättigten Säuren in Äther—Alkohol bei —196° in 10^{12} sec^{-1}.

	Oktatriensäure	Dekatetraensäure	Dodekapentaensäure
I	984·5	870·8	781·5
II	1029·8	914·8	826·4
III	1075·3	960·3	871·1
IV	—	1003·3	916·5

4. Lycopin.



Der Aufbau des Lycopins[1]) ist vollkommen symmetrisch. Von den 13 Doppelbindungen sind 11 konjugiert und 2 isoliert. Das Absorptionsspektrum des Lycopins ist dem der Diphenylpolyene sehr ähnlich; zur besseren Hervorhebung dieser Übereinstimmung sind in der Tabelle 7 die $\Delta\nu$-Werte von Diphenyldodekahexaen mit angegeben.

Bei Lycopin tritt noch eine schwächere Bande bei $597{\cdot}6 \cdot 10^{12}$ sec^{-1} auf mit dem Abstand $21{\cdot}8 \cdot 10^{12}$ sec^{-1} von der Grundfrequenz (in Wellenzahlen 726 cm^{-1}). Aber auch kurzwelliger treten schwache und breite Absorptionsbanden auf bei: 976, 1009 und $1049 \cdot 10^{12}$ sec^{-1}. Diese Banden können vielleicht den isolierten Doppelbindungen bzw. endständigen Gruppen zugeschrieben werden.

[1]) Kuhn, R. und Grundmann, Ch., Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 1880.

Tabelle 7.

		Lycopin Lage der Banden in $10^{12}\,sec^{-1}$	Lycopin $\Delta\nu$	Diphenyl-dodekahexaen $\Delta\nu$	Differenz der $\Delta\nu$-Werte
I		575·8	0	0	—
		597·6	21·8	—	—
II	*a*	612·3	36·5	36·8	−0·3
	b	622·5	46·7	47·7	−1·0
III	*a*	648·8	73·0	74·2	−1·2
	b	659·3	83·5	84·5	−1·0
	c	669·3	93·5	95·0	−1·5
IV	*a'*	686·7	110·9	109·4	+1·5
	a	694·7	118·9	121·1	−2·2
	b	705·1	129·3	130·5	−1·2
	c	715·6	139·8	141·2	−1·4
V	*a'*	732·0	156·2	157·9	−1·7
	a	742·0	166·2	168·3	−2·1
	b	752·8	177·0	178·5	−1·5

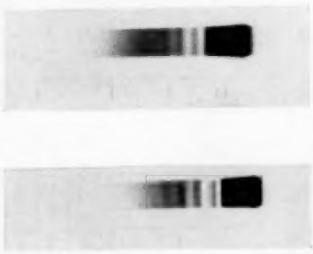


Fig. 14. Lycopin in Äther—Alkohol a) bei Zimmertemperatur. b) bei −196°.

V. Deutung der Spektren.

Wie für die Absorptionsspektren der Lösungen bei Zimmertemperatur bereits gezeigt wurde[1]), ist die Absorption dem System der konjugierten aliphatischen Kohlenstoff-Doppelbindungen $(\rangle C=C\langle)_n$ zuzuschreiben. Es wird angenommen, dass die jeweils langwelligste Bande die Elektronenanregung ν_0 darstellt. Die Verschiebung der Absorption mit der Zahl der Doppelbindungen kann man auf gegenseitigen Einfluss der gleichzeitig damit zunehmenden Zahl der Elektronen zurückführen; mit der Elektronenzahl nimmt auch die Anregungswahrscheinlichkeit (Höhe der Absorption) zu. Die übrigen Banden werden als überlagerte Schwingungen angenommen.

[1]) Hausser, K. W., loc. cit.

Die Struktur der Spektren deutet auf zwei überlagerte Schwingungen hin; und wir finden die beiden Serien:

$$\nu = \nu_0 + \nu' l$$

$$\nu = \nu_0 + \nu'' m \quad (l,\ m = 0, 1, 2 \ldots)$$

die vom gleichen Grundzustand ν_0 ausgehen.

Da die stärksten Banden zwischen den durch diese Gleichungen dargestellten Banden liegen, müssen wir auch Kombinationen zulassen, so dass wir durch folgende Gleichung die Gesamtheit der Banden erfassen

$$\nu = \nu_0 + l\,\nu' + m\,\nu'' \quad (l,\ m = 0, 1, 2 \ldots)$$

und die überlagerten Frequenzen durch

$$\Delta\,\nu = l\,\nu' + m\,\nu'' \quad (l,\ m = 0, 1, 2 \ldots).$$

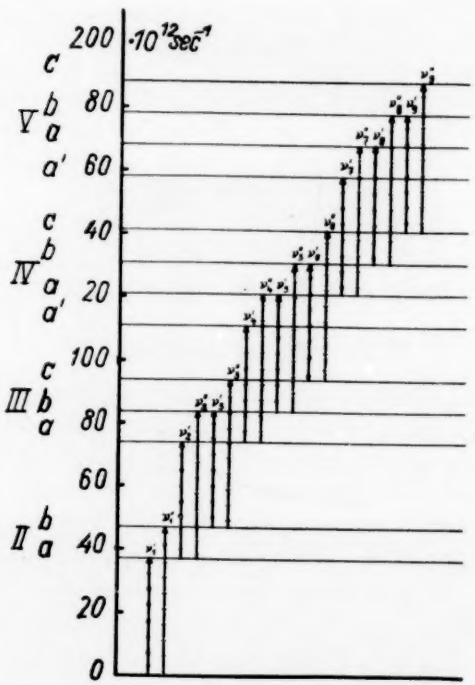


Fig. 15. Aufspaltung der $\Delta\nu$-Werte nach ν'(— o —) und ν'' (— + —)-Schwingungen.

Teilen wir die gefundenen $\Delta\,\nu$-Werte nach dieser Gleichung auf, so erhalten wir das in der Fig. 15 angegebene Schema. Die entsprechenden ν' und ν''-Werte der einzelnen Substanzen sind in der Tabelle 8 eingetragen.

Tabelle 8. Die Schwingungsfrequenz der Diphenylpolyene und des Lycopins (in $10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1}$).

	dien	trien	tetraen	Diphenyl-pentaen	hexaen	heptaen	Lycopin
Indices der ν'				ν'-Werte.			
1	34·9	33·4	35·1	37·3	36·8	36·3	36·5
2	—	40·6	39·1	37·2	37·4	35·9	36·5
3	35·8	38·0	38·6	36·0	36·8	35·8	36·8
4	—	—	—	—	35·2	37·4	37·9
5	39·4	38·6	38·0	34·1	36·6	36·3	35·3
6	36·3	37·9	37·3	36·8	35·5	36·4	35·8
7	—	—	37·6	—	36·8	40·1	36·3
8	—	36·1	38·4	—	37·8	39·1	36·9
9	—	36·4	36·0	—	37·3	—	37·2
Indices der ν''				ν''-Werte.			
1	45·8	43·6	45·6	48·2	47·7	45·6	46·7
2	46·7	48·2	48·1	46·9	47·7	46·1	47·8
3	48·5	48·4	47·7	45·6	47·3	47·3	46·9
4	—	46·2	47·0	43·8	46·9	46·5	45·8
5	49·0	48·3	47·4	46·4	46·0	46·9	45·3
6	45·9	48·3	49·1	47·2	46·2	48·3	46·3
7	—	45·8	47·5	—	47·2	49·7	47·3
8	—	46·8	47·8	—	48·0	—	47·7
9	—	49·0	50·0	—	—	—	—

Aus dieser Tabelle erhalten wir folgende Mittelwerte:

$$\nu' = 37{\cdot}0 \cdot 10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1}\ (1230\ \mathrm{cm}^{-1})$$

$$\nu'' = 47{\cdot}1 \cdot 10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1}\ (1570\ \mathrm{cm}^{-1}).$$

Ob und wie sich die Werte mit der Zahl der Indices ändern, lässt sich nicht sagen; denn es handelt sich um breite Banden, deren Genauigkeit höchstens $\pm 2 \cdot 10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1}$ ist.

$$\Delta\,\nu = (l \cdot 37{\cdot}0 + m \cdot 47{\cdot}1) \cdot 10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1} \quad (l,\ m = 0, 1, 2 \ldots)$$

In Fig. 16 wird eine Darstellung des Aufbaus des Absorptionsspektrums versucht; gleichzeitig soll damit eine Betrachtung über die Intensitätsverhältnisse angestellt werden.

Die Lage der Banden bzw. der Abstand von der ersten Bande, deren Lage als Nullpunkt angenommen wird, ist durch obige Gleichung gegeben. Die Anfangsintensitäten und der Intensitätsabfall wurden

willkürlich gewählt; es wurde allerdings berücksichtigt, dass die Bande IIb bei allen Spektren stärker ist als IIa. Der Intensitätsabfall wurde nahezu linear gewählt und zwar mit dem Gefälle, das von I nach II vorgegeben ist.

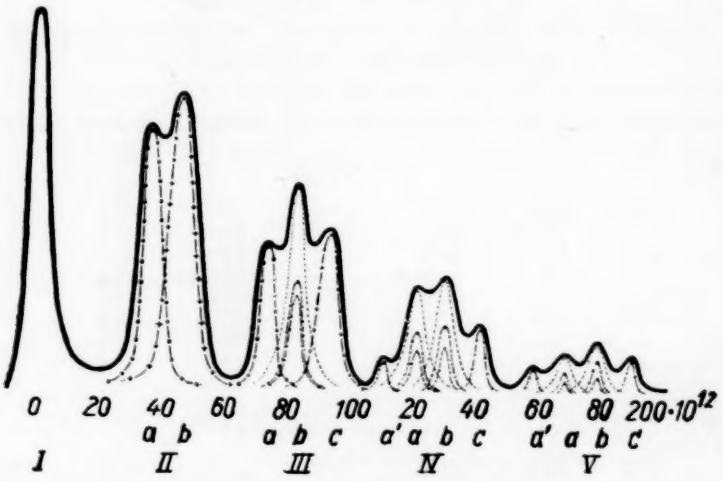


Fig. 16. Synthetisches Spektrum der Polyene.

Da keine Kombination ausgeschlossen ist, gibt es Banden, die so nahe beisammen liegen, dass sie als Resultierende auftreten. Z. B. kann IIIb als IIa$+\nu''$ und IIb$+\nu'$ dargestellt werden. Die Banden, die durch Überlagerung einer ν'-Schwingung entstanden sind (IIb$+\nu'$ von IIIb), sind mit Ringelchen versehen (○—○), die entsprechenden der ν''-Schwingung mit Kreuzchen (+—+).

Addiert man die zusammenfallenden Banden, so sieht man, dass tatsächlich die Kombinationsbanden die stärksten sind, wie es auch bei den gemessenen Absorptionsspektren der Fall ist.

VI. Absorptionsbanden der Diphenylpolyene im kürzeren Ultraviolett.

Tabelle 9. Lage der kurzwelligeren Absorptionsbanden der Diphenylpolyene in Äther—Alkohol bei −196° in $10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1}$.

	Diphenyl $n=0$	Stilben $n=1$	dien $n=2$	trien $n=3$	tetraen $n=4$
I	1314·2	1254·5	1209·0	1187·6	1160·1
II	1350·4	1294·5	1246·4	1220·8	1197·1
III	—	1332·5	1285·1	1257·5	1234·9
IV	—	—	—	1295·0	—

In der Tabelle 9 und der graphischen Darstellung Fig. 17 sind die Werte für Diphenyl $C_6H_5-C_6H_5$ mit angegeben[1]). Die kurzwelligen Banden unterscheiden sich von den langwelligeren durch zwei Tatsachen:

1. Die Höhe der Absorption nimmt nicht mit der Zahl der $C=C$-Bindungen zu, sondern ist für alle untersuchten Substanzen ungefähr gleich (Fig. 18).

2. Der Abstand der Banden ist geringer. Er beträgt nur $37{\cdot}5 \cdot 10^{12}$ sec^{-1} im Mittel. Auch ist keine Aufspaltung der Banden I, II, III, IV festzustellen.

Da diese Banden auch bei Diphenyl auftreten, können sie den Phenylresten zugeschrieben werden.

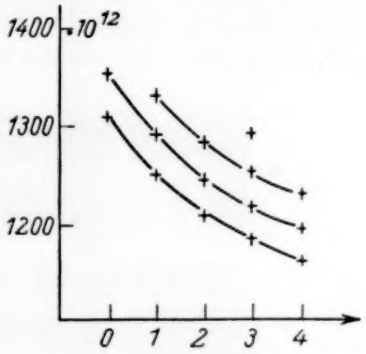


Fig. 17. Lage der kurzwelligeren Banden der Diphenylpolyene (0 Doppelbindung ist Diphenyl) bei −196°.

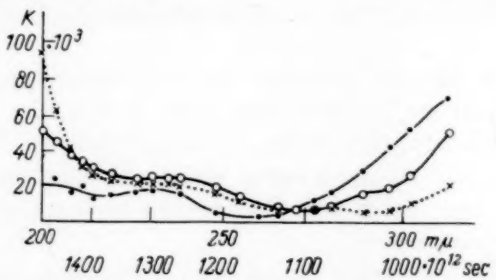


Fig. 18. Absorptionsspektren der Diphenylpolyene (kurzwelliger Teil) in Alkohol bei Zimmertemperatur (lichtelektrisch aufgenommen).
—•— dien, —o— trien, —×— tetraen.

VII. Tolan und Diphenyldiacetylen.

$C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$ Diphenylacetylen (Tolan).

$C_6H_5-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_5$ Diphenyldiacetylen.

Die Fig. 19 zeigt Absorptionsaufnahmen von Tolan und Diphenyldiacetylen; die entsprechenden Zahlenwerte sind in der Tabelle 10

[1]) Diphenyl hat noch eine Absorptionsbande, die langwelliger ist als die angegebenen und die nicht aufgespalten wurde.

aufgetragen[1]). Die Tolanbanden bei 1339 und 1376 $\cdot 10^{12}$ sec^{-1} haben einen Abstand von 37 $\cdot 10^{12}$ sec^{-1} genau wie die Phenylbanden. Sie können deshalb den Phenylresten zugeschrieben werden. Im Diphenyldiacetylenspektrum treten unterhalb 1224 $\cdot 10^{12}$ sec^{-1} Banden auf, die stärker sind als die langwelligeren.

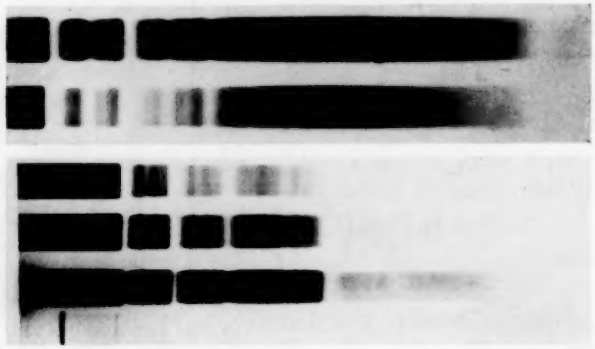


Fig. 19. Absorptionsspektren der Diphenylacetylene in Äther—Alkohol bei —196° (a. Tolan, b. Diphenyldiacetylen).

Vergleicht man die Spektren der Diphenylacetylene mit denen der Diphenylpolyene, so sieht man, dass es sich hier um zwei verschiedene Spektraltypen handelt. Während bei den Polyenen zwei Schwingungen zur Deutung nötig waren, braucht man hier mehr. Die Spektren von Tolan und Diphenyldiacetylen zeigen unter sich kleine Abweichungen.

Die starke und breite Bande von Tolan mit dem ungefähren Abstand 30 $\cdot 10^{12}$ sec^{-1} von der Grundfrequenz (langwelligste Bande) ist beim Diacetylen in zwei Banden aufgespalten (25·4 und 31·8 $\cdot 10^{12}$ sec^{-1}), während die mittelstarke Tolanbande mit dem Abstand 16·6 $\cdot 10^{12}$ sec^{-1} beim Diacetylen nicht auftritt. Die stärksten Banden, von denen die anderen Banden wieder denselben Abstand haben wie von der Grundfrequenz, haben den Abstand von etwa 61 $\cdot 10^{12}$ sec^{-1} (2020 cm^{-1}). Dieser Wert ist aus RAMAN-Messungen[2]) als Schwingungsfrequenz der Kohlenstoffdreifachbindung bekannt. Es kann somit angenommen werden, dass der Spektraltyp der Acetylene demjenigen der Polyene gleicht, wobei die Abstände der Banden durch

[1]) Die Banden mit Kreuzchen (+) liegen in der Nähe von Sauerstoffbanden; sie sind deshalb unsicher. [2]) KOHLRAUSCH, K. W. F., loc. cit.

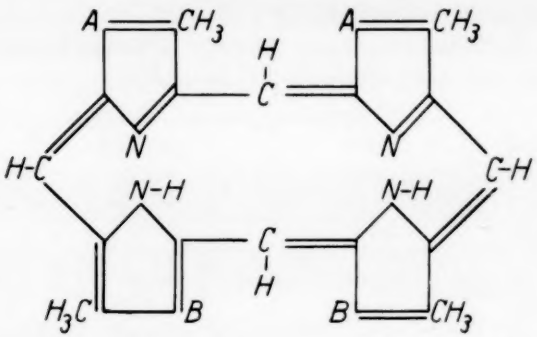
Tabelle 10. Lage der Absorptionsbanden des Tolans und des Diphenyldiacetylens in $10^{12}\,sec^{-1}$.

Tolan in Äther—Alkohol bei −196°		Diphenyldiacetylen in Äther—Alkohol bei −196°	
ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$
1002·5	0	911·4	0
1009·0	6·5	919·8	8·4
1019·1	16·6	936·8	25·4
1032·3	29·8	946·2	31·8
1046·2	43·7	954·2	42·6
1064·2	61·7	972·4	61·0
1070·9	68·4	979·2	67·8
1080·1	77·6	992·0	80·6
1094·7	92·2	1003·5	92·1
1109·8	107·3	1017·7	106·3
1126·5	124·0	1033·8	122·4
		1042·7	131·3
+1141·4	138·9	1052·7	141·3
+1155·3	152·8	1063·3	151·9
+1171·9	169·4	1080·0	168·6
+1187·5	185·0	1097·3	185·9
+1205·3	202·8	1115·1	203·7
+1218·0	215·5	1124·8	213·4
1339	37		
1376		+1141·6	stark
		+1174·7	schwach
		+1187·5	schwach
		+1205·3	stark
		1230·5	schwach
		1250·0	schwach
		1271·2	schwach
		1302·6	stark
		1320·5	schwach

die Schwingungsfrequenzen der dreifach gebundenen Kohlenstoffatome bestimmt werden. Über den Aufbau des Spektrums lässt sich noch nichts Genaueres sagen, da nur die niedrigsten Glieder der Reihe bekannt sind, die, wie es sich bei den anderen Reihen zeigte, die geringste Aufspaltung erwarten lassen.

Ähnlich wie bei den Diphenylpolyenen bewirkt die Zunahme der Zahl der Dreifachbindungen eine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen und ein Höherwerden der Banden.

VIII. Mesoporphyrin.



J. B. Conant und S. E. Kamerling[1]) haben bereits Porphyrine in Äther—Alkohol-Lösung bei tiefer Temperatur untersucht[2]). H. Hellström[3]) hat die Ätherlösung der Porphyrine bei Zimmertemperatur in Absorption und Emission untersucht. Die Emission der Porphyrine, besonders Ätioporphyrin, ist auch von Aharoni und Dhére[4]) gemessen worden. E. Kuhn[5]) nahm das Emissionsspektrum von Mesoporphyrin in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen auf.

Die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen sind in der Tabelle 11 und 12[6]) und Fig. 20 und 21 wiedergegeben.

Conant und Kamerling geben nur 7 Banden an, während Hellström bei Zimmertemperatur 20 Banden findet. Bei —196° finden wir die stärksten Banden an derselben Stelle wie Conant und Kamerling; dagegen stimmen unsere Ergebnisse mit denen Hellströms nicht ganz überein. Er findet verschiedene Banden, die wir nicht finden konnten und umgekehrt. Es handelt sich dabei um sehr schwache, schlecht sichtbare Banden. Auch unter unseren Messungen sind derartige Abweichungen vorgekommen. Es ist deshalb äusserste Vorsicht mit den schwachen Banden geboten.

[1]) Conant, J. B. und Kamerling, S. E., J. chem. Soc. London **53** (1931) 3522. [2]) Sie haben nicht durch die flüssige Luft hindurchgestrahlt, sondern bei ihnen befanden sich die Lösungen über der siedenden Luft. Arnold, L. B. und Kistiakowski, G. B., J. chem. Soc. London **54** (1932) 1713. [3]) Hellström, H., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 353. [4]) Aharoni und Dhére, C. R. Acad. Sci. Paris **190** (1930) 1499. [5]) Kuhn, E., Unveröffentlicht. [6]) Zum besseren Vergleich der Werte mit den Literaturwerten wird hier alles in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

Tabelle 11.

Lage der Absorptionsbanden von Mesoporphyrin in cm^{-1}.

Bei Zimmertemperatur		−196°	
HELLSTRÖM	eigene Werte	CONANT u. KAMERLING	eigene Werte
16030	16000	16202	16200
16295			16430
16749	16667		16900
17246			17130
17387	17390		17290
17591	17590		17410
17852	17810		17540
	18050	17756	17730
18317			17940
18641	18710		18200
18848	18840		18460
19095	19010		18770
19159	19170	18986	18960
19397		19135	19120
19688	19740		19290
19855	19930		19590
20051	20100		19820
20278	20310	19996	20000
20494	20520	20208	20220
20698		20415	20440
			20640
			20850

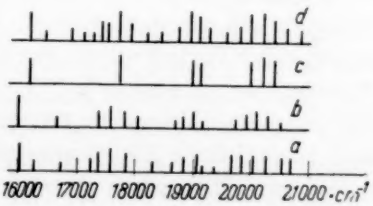


Fig. 20. Lage der Absorptionsbanden von Mesoporphyrin: a) HELLSTRÖM, b) eigene Werte bei Zimmertemperatur, c) CONANT und KAMERLING (−196°), d) eigene Werte bei −196°.

Tabelle 12.

Lage der Emissionsbanden von Mesoporphyrin in cm^{-1}.

Bei Zimmertemperatur		−196°
Hellström	E. Kuhn	E. Kuhn
	17270	
16710	16800	
16310		
16010	16020	16160
15730	15630	15830
		15630
15320	15220	15380
		15150
14800	14750	14930
	14370	14500

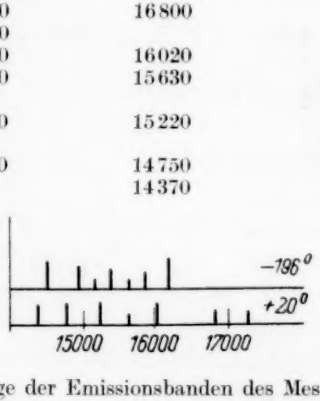


Fig. 21. Lage der Emissionsbanden des Mesoporphyrins.

Hellström fand bei der Untersuchung der Absorptionsbanden von Ätioporphyrin in geschmolzenem Paraffin bei $+55°$ und $+165°$ eine Abhängigkeit der Temperaturverschiebung von der Wellenlänge. Bei unseren Messungen ist dieser Effekt nicht festzustellen. Die Messgenauigkeit bei den teilweise sehr schwachen und breiten Banden, besonders bei Zimmertemperatur, ist günstigstenfalls ± 30 cm^{-1}, und innerhalb dieser Grenze ist die Verschiebung der Banden in Äther–Alkohol von $+20°$ gegen $-196°$ konstant. Was aber noch besonders auffällt, ist die Verschiebung nach kürzeren Wellen mit abnehmender Temperatur, während sie bei allen anderen untersuchten Substanzen in entgegengesetzter Richtung geht. Die Emission verschiebt sich in gleicher Richtung und mit gleicher Stärke. Bei den Diphenylpolyenen war so gut wie keine Beeinflussung der Lage der Emissionsbanden durch die Temperatur zu finden[1]).

Hellström gibt für das Mesoporphyrinspektrum eine Deutung. Er nimmt fünf verschiedene Elektronenanregungen und zwei Schwingungsfrequenzen an. Mit dieser Annahme lässt sich wohl das ganze Absorptionsspektrum und das Auftreten der Emissions-

[1]) Hausser, K. W., Kuhn, R. und Kuhn, E., Lichtabsorption und Doppelbindung. VI. (Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 417.)

banden, die kurzwelliger sind als die 1. Absorptionsbande, erklären[1]), aber die Deutung der langwelligeren Emissionsbanden gelingt damit nicht ohne weiteres.

Es ist nun auch eine Deutung, ähnlich der der Polyenspektren möglich, indem man nur eine Elektronenanregung annimmt und alle übrigen Banden als überlagerte Schwingungen erklärt.

Die Äther—Alkohol-Lösung von Mesoporphyrin bei – 196° zeigt die stärkste Absorptions- und Emissionsbande an der gleichen Stelle (16200 cm^{-1}). Diese Bande stellt offenbar die schwingungslose Elektronenanregung dar bzw. die Rückkehr nach dem schwingungslosen Grundzustand. Auffallend ist hier der direkte Zusammenfall der schwingungslosen Elektronenanregung mit dem Ausgangszustand der Emission; bei den Diphenylpolyenen und den Polyencarbonsäuren trat eine Energiedifferenz auf.

In der Fig. 22 ist der Absorptions- und Emissionsmechanismus schematisch dargestellt. Als Ausgangszustand der Absorption kommt der schwingungslose Grundzustand in Frage. Bei der Fluorescenz hingegen muss man auch schwingende Zustände als Ausgang der Emission zulassen; die Wahrscheinlichkeit solcher Übergänge ist jedoch gering, was mit der Tatsache übereinstimmt, dass diese Banden sehr schwach sind. (E. Kuhn fand sie auch nur bei Zimmertemperatur).

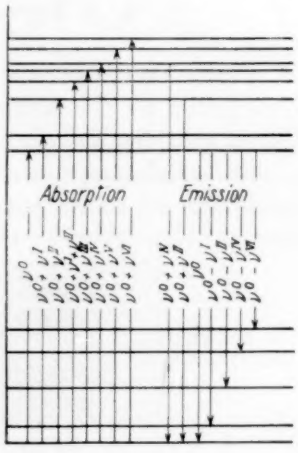


Fig. 22.
Absorptions- und Emissionsmechanismus der 1. Banden des Mesoporphyrins.

Die Auflösung der Absorptions- und Emissionsbanden gelingt, wenn man sechs verschiedene Schwingungen zulässt. Von diesen Schwingungen bilden aber die meisten keine Serien, d. h. Abstände von 2ν, 3ν usw., sondern sie treten nur als einfache Schwingungen oder in Kombinationen auf. Die Darstellung wird deshalb schwieriger und unübersichtlicher als bei den Polyenspektren. Eines haben aber beide Spektren gemeinsam. Die beiden Schwingungen 1230 cm^{-1} und 1570 cm^{-1} der Polyenspektren treten bei den Porphyrinspektren ebenfalls in Absorption und Emission als

[1]) Das Emissionsspektrum als Spiegelbild der Absorption in der Weise, dass die Emission immer nur von der schwingungslosen Elektronenanregung aus erfolgt.

stärkste Banden auf. Man kann also annehmen, dass die Porphyrinspektren die Polyenspektren als Grundlage enthalten und diesen Banden noch andere Schwingungen überlagert sind. Zur besseren Hervorhebung dieser Tatsache wurden in der Fig. 23 die schematischen Spektren dieser beiden Typen dargestellt.

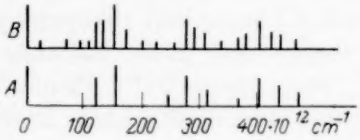


Fig. 23. A. Polyenspektren. B. Mesoporphyrinspektrum.

Dieser Deutungsversuch erklärt auch die Spiegelung der Emissionsbanden an der Hauptemissions-Absorptionsbande sehr einfach. Einmal geht das Elektron aus dem angeregten schwingenden Zustand in den schwingungslosen Grundzustand und bei der gespiegelten Bande aus der schwingungslosen Anregung in den Grundzustand.

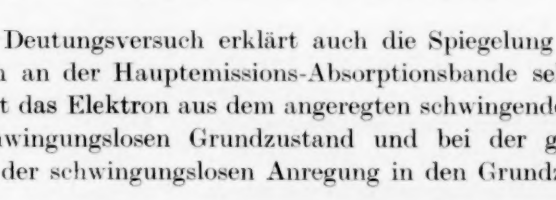


Fig. 24. Absorptionsspektrum von Mesoporphyrin in Äther—Alkohol bei —196°.

Lichtabsorption und Doppelbindung. VI.

Über die Fluorescenz der Diphenylpolyene[1]).

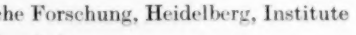
Von

Karl Wilhelm Hausser, Richard Kuhn und Ernst Kuhn.

(Mit 22 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 6. 35.)

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, Institute für Physik und Chemie.)

Die Fluorescenzbanden der ω, ω'-Diphenylpolyene  verschieben sich mit steigendem n stärker als die Absorptionsbanden und werden im Gegensatz zu diesen nicht höher sondern niedriger. Die Abhängigkeit der Fluorescenz von der Konzentration, vom Lösungsmittel, von der Temperatur und vom Aggregatzustand steht in Übereinstimmung mit der Theorie der löschenden Stösse. Dabei sind Stösse mit artgleichen Molekülen (Stösse II. Art) wirksamer als solche mit Molekülen des Lösungsmittels.

Die bei $-196°$ gemessenen Fluorescenzbanden lassen sich durch die Gleichung darstellen

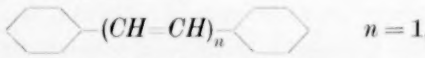
$$\nu\,(\mathrm{cm}^{-1}) = \nu_0 - 1550 \cdot v_1'' - 1160 \cdot v_2'',$$

wobei ν_0 die Lage der kurzwelligsten Fluorescenzbande ist und v_1'' und v_2'' die Werte 0, 1, 2, 3 ... annehmen. Die Bandenabstände 1550 und 1160 (cm^{-1}) finden sich als stärkste Linien auch in den RAMAN-Aufnahmen. Sie entsprechen Schwingungsfrequenzen der $C=C$-Bindung.

Das Fluorescenzspektrum ist von der Wellenlänge des erregenden Lichtes unabhängig. Es ist ein Spiegelbild des Absorptionsspektrums. Die Symmetrie ist sehr genau in bezug auf die Lagen, nicht aber in bezug auf die Höhen der Absorptions- und Emissionsbanden. Der Abstand beider nimmt mit steigendem n zu. Die entsprechende Energie, die bei der Fluorescenz verloren geht, hängt vom Lösungsmittel und von der Temperatur ab.

Dodekapentaensäure und Isomethylbixin, in denen rein aliphatisch gebaute Polyene vorliegen, zeigen fast genau gleiche Fluoreszenzspektren.

Die Diphenylpolyene[2])

 $n = 1, 2, 3, 4 \ldots$

zeigen nicht nur in ihrer Farbe, sondern auch in ihrer Fluorescenz einen recht auffälligen Gang mit zunehmender Zahl der Doppelbindungen.

[1]) Dissertation der Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg, eingereicht am 13. Juni 1934 bei der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät.

[2]) KUHN, R. und WINTERSTEIN, A., Helv. chim. Acta **11** (1928) 87.

Tabelle 1. Farbe und Fluorescenz der Diphenylpolyene in kristallisiertem und gelöstem Zustand.

	Farbe (krist.)	Fluorescenz	
		krist.	in Lösung
$n=1$	weiss	blauviolett	violett
$n=2$	gelblich-weiss	himmelblau	blauviolett
$n=3$	gelbgrün	gelbgrün	himmelblau
$n=4$	gelb	schwach orange	gelbgrün
$n=5$	orange	unmerklich	schwach gelb
$n=6$	braun-orange	„	schwach rötlich-gelb
$n=7$	kupferbronze	„	schwach rötlich.

A. Das Fluorescenzvermögen der gelösten Diphenylpolyene.

1. Die Abhängigkeit der Fluorescenz von der Konzentration.

Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. Die Quecksilberlampe ist in einen Blechkasten eingebaut. Dieser hat eine Öffnung an der Vorderseite, in der sich eine Fassung mit einer Quarzlinse befindet. Im Brennpunkt dieser Linse brennt der Bogen der Lampe. Das austretende parallele Strahlenbündel geht durch ein Filter, in dem alles sichtbare Licht absorbiert wird, fällt dann auf zwei Quarzprismen, die es unter Zerlegung in zwei Strahlenbündel total reflektieren und auf die Quarzküvetten mit den Lösungen werfen, die vor dem Photometer aufgestellt und unter einem Winkel von ungefähr 45° gegen die Strahlenrichtung geneigt sind. Als Photometer diente das Pulfrich-Stufenphotometer von Zeiss. Als Filter diente ein Schwarzglas von Schott und Gen., das alles sichtbare Licht des Quecksilberspektrums absorbiert und im Ultraviolett von etwa 295 mμ bis 390 mμ durchlässig ist. Die zu untersuchenden Lösungen werden hauptsächlich durch die starken *Hg*-Linien 366 mμ, 334 mμ, 313 mμ erregt. Die dazwischen liegenden Linien erregen infolge ihrer kleinen Intensität nur wenig. Da die Erregung nur durch ultraviolettes Licht erfolgt, wird die Messung durch falsches Licht nicht gestört. Durch diese Anordnung ist auch erreicht, dass im Photometer gleichfarbige Felder erscheinen und sich Helligkeitsschwankungen der Lampe eliminieren.

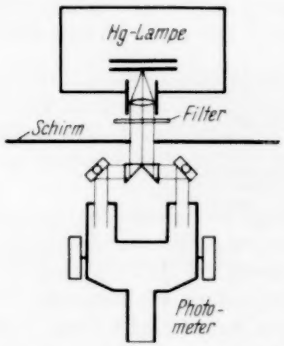


Fig. 1. Anordnung zur Messung der Fluorescenzintensität mit dem Stufenphotometer.

Das verwandte Lösungsmittel wurde zunächst immer längere Zeit erhitzt, um darin gelösten Sauerstoff auszutreiben. Es hatte sich nämlich gezeigt, dass manche Lösungen, besonders stark verdünnte, unter dem Einfluss kurzwelliger Bestrahlung beträchtlich an Fluorescenz verlieren (Oxydation der Substanz). Für Vergleichszwecke wurden nur solche Lösungen verwendet, deren Fluorescenz maximal war und sich mit der Konzentration nicht mehr änderte, und bei denen auch nach längerer Bestrahlung keine Änderung festgestellt werden konnte.

Als Lösungsmittel erwies sich Xylol am geeignetsten, da die Substanzen ziemlich gut darin löslich sind, seine Fluorescenz sehr kurzwellig liegt und verhältnismässig schwach ist. Die Lösungsschichtdicke in den Küvetten betrug 5 mm.

Gemessen wurde erst, nachdem die Lampe etwa $^1/_2$ Stunde eingebrannt war. Die Erregung der Lösungen erfolgte nur während der Zeit der Einstellung und Ablesung, in der Zwischenzeit wurde die Lampe abgeblendet. Für jede Konzentration wurden zehn Ablesungen gemacht. Die einzelnen Werte schwankten um $\pm 2\,\%$, bei kleinen Intensitäten um $\pm 3\,\%$. Durch Mittelbildung wird dieser Fehler auf rund $\pm 1\,\%$ verkleinert.

Gemessen wurden Lösungen von Diphenyl-oktatetraen, -hexatrien und -butadien. Die anderen Polyenlösungen waren zur visuellen Photometrie ungeeignet; die höheren Polyene sind zu schwer löslich und fluorescieren nur sehr schwach, die Stilbenlösung fluoresciert zu kurzwellig.

Tabelle 2. Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität J der in Xylol gelösten Diphenylpolyene von der Konzentration c der Lösung (in Mol/Liter). $t = 18°$ bis $20°$. Die Maximalintensitäten sind willkürlich gleich 100 gesetzt.

Diphenylbutadien		Diphenylhexatrien		Diphenyloktatetraen	
c	J	c	J	c	J
0·160	28·5	$2{\cdot}46 \cdot 10^{-2}$	48·5	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$	90·5
0·080	47·5	$2{\cdot}30 \cdot 10^{-2}$	50·0	$1{\cdot}32 \cdot 10^{-3}$	97·5
0·040	66·5	$1{\cdot}48 \cdot 10^{-2}$	62·5	$0{\cdot}66 \cdot 10^{-3}$	99·5
0·020	85·5	$0{\cdot}92 \cdot 10^{-2}$	75·0	$0{\cdot}44 \cdot 10^{-3}$	99·5
0·016	90·5	$0{\cdot}74 \cdot 10^{-2}$	79·5	$0{\cdot}33 \cdot 10^{-3}$	100·0
0·0115	96·0	$0{\cdot}53 \cdot 10^{-2}$	86·0	$0{\cdot}13 \cdot 10^{-3}$	99·5
0·010	99·0	$0{\cdot}37 \cdot 10^{-2}$	91·5	$0{\cdot}066 \cdot 10^{-3}$	99·5
0·008	100·0	$0{\cdot}185 \cdot 10^{-2}$	97·5	$0{\cdot}044 \cdot 10^{-3}$	99·0
0·004	100·0	$0{\cdot}092 \cdot 10^{-2}$	99·5		
		$0{\cdot}037 \cdot 10^{-2}$	100·0		
		$0{\cdot}018 \cdot 10^{-2}$	99·0		

Die erhaltenen Fluorescenzintensitäten sind in Tabelle 2 zusammengestellt und in Fig. 2 als Funktion der Konzentration aufgetragen.

Die absorbierte Energie ist bei allen angegebenen Konzentrationen gleich, denn das eingestrahlte erregende Licht wird jedesmal vollständig absorbiert. Erst bei sehr kleinen Konzentrationen nimmt die Fluorescenz (Verwendung der gleichen Küvette) wieder ab (unvollständige Absorption).

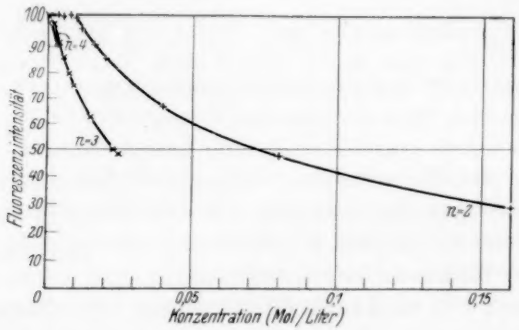


Fig. 2. Abhängigkeit der Fluorescenzintensität der in Xylol gelösten Diphenylpolyene ($C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$) von der Konzentration.

Aus Fig. 2 ist zu erkennen:

1. Herkommend von unendlicher Verdünnung bleibt die Fluorescenzintensität, die ein Mass für die Ausbeute $= \frac{\text{ausgestrahlte Energie}}{\text{absorbierte Energie}}$ darstellt, bis zu einer gewissen Konzentration auf gleicher Höhe und nimmt dann stark ab, obwohl die eingestrahlte Energie die gleiche bleibt.

2. Bei Beginn des Abfalls kommen auf
   - 1 gelöstes Diphenyloktatetraen-Molekül etwa 13000 Lösungsmittelmoleküle (= 0·0006 Mol/Liter)
   - 1 gelöstes Diphenylhexatrien-Molekül etwa 7000 Lösungsmittelmoleküle (= 0·0012 Mol/Liter)
   - 1 gelöstes Diphenylbutadien-Molekül etwa 1000 Lösungsmittelmoleküle (= 0·008 Mol/Liter).

3. Die Steilheit des Abfalls nimmt zu mit der Zahl der Doppelbindungen.

Die Abnahme der Fluorescenzintensität mit zunehmender Konzentration der Lösung ist bis jetzt bei allen untersuchten aromatischen Verbindungen gefunden worden[1]). J. PERRIN[2]) gab für die Auslöschung eine Formel an $J = J_0 \cdot e^{-k\,c}$, S. J. WAWILOW[3]) verallgemeinerte sie zu $J = J_0 \cdot e^{-k\,(c - c_0)}$.

J = Fluorescenzintensität (oder Ausbeute) bei der Konzentration c

J_0 = Fluorescenzintensität (oder Ausbeute) bei der Konzentration c_0

k = Konstante, abhängig von der Substanz und der Natur des Lösungsmittels

c_0 = diejenige Konzentration, bei der die Abnahme einsetzt.

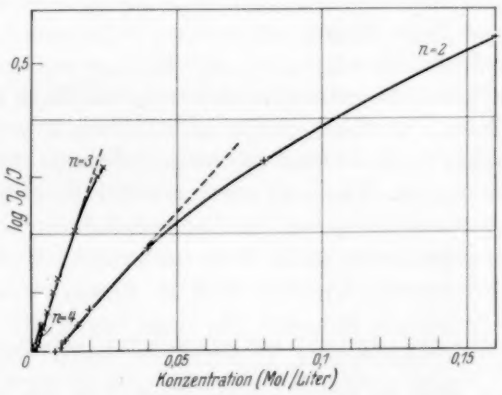


Fig. 3. Abhängigkeit der Fluorescenzintensität der in Xylol gelösten Diphenylpolyene ($C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$) von der Konzentration- Ordinate $\log J_0/J$.

Um letztere Formel zu prüfen, trägt man $\log (J_0/J)$ als Funktion von c auf (Fig. 3). Man sieht, dass die Kurven nur in ihrem unteren Teil linear verlaufen. In diesem kleinen Konzentrationsbereich gilt also die Formel; bei $n = 2$ von 0·008 bis 0·04 Mol/Liter, bei $n = 3$ von 0·0012 bis 0·018 Mol/Liter, bei $n = 4$ von 0·0006 Mol/Liter ab — die andere Grenze lässt sich hier nicht feststellen, da infolge der schlechten Löslichkeit der Substanz die Fluorescenz nicht weiter untersucht werden konnte. Bei höherer Konzentration wird $\log (J_0/J)$ kleiner,

[1]) Vgl. PRINGSHEIM, P., Fluorescenz und Phosphorescenz, Berlin 1928, S. 225.
[2]) PERRIN, J., C. R. Acad. Sci. Paris **178** (1924) 1978. [3]) WAWILOW, S. J., Z. Physik **31** (1925) 750.

mithin die gefundene Fluorescenzintensität J grösser als die der Formel entsprechende. Dass für grosse Konzentrationen die Formel nicht gilt, hat WAWILOW selbst festgestellt, allerdings beginnt die Abweichung bei den von ihm untersuchten Substanzen (Fluorescein, Rhodamin, Eosin) erst, nachdem die Ausbeute auf etwa $^1/_{10}$ des Anfangswertes gesunken ist; auch erfolgt der Abfall wesentlich steiler. Bei den hier untersuchten Substanzen ist noch folgender Effekt für die Abweichung verantwortlich: da sich Absorptions- und Emissionsspektrum teilweise überschneiden, wird kurzwelliges Fluoreszenzlicht durch die Lösung selbst absorbiert und die dadurch angeregten Moleküle zerfallen ebenfalls unter Strahlung, wodurch erhöhte Emission im langwelligeren Teil des Spektrums eintritt.

Am stärksten tritt das Überschneiden bei $n = 2$ hervor, demnach ist hier die grösste Abweichung zu erwarten, wie es auch der Versuch zeigt. Bei $n = 3$ überschneiden sich die Kurven weniger; nach dem Versuch beginnt die Abweichung auch erst in der Nähe der Sättigung der Lösung. Bei $n = 4$ endlich dürfte die Reabsorption nicht mehr in Betracht kommen, da Emissions- und Absorptionsspektrum genügend weit auseinanderliegen. Wie oben schon erwähnt, konnte die Fluorescenz bei dieser Verbindung, infolge ihrer schlechten Löslichkeit, bei grösseren Konzentrationen nicht mehr untersucht werden, weshalb sich hier keine weiteren Angaben machen lassen. Wenn man aber auch diese Korrektionen anbringt, die man wegen der unbekannten Verhältnisse nur einigermassen überschlagen kann, bleibt trotzdem noch eine etwa halb so grosse Abweichung von der Linearität bestehen. Es muss also noch ein anderer unbekannter massgebender Faktor vorhanden sein.

Zur Erklärung der Auslöschung bei höheren Konzentrationen nimmt WAWILOW an, dass durch sogenannte Stösse II. Art der Emissionsprozess gestört wird: Stösst ein angeregtes Molekül mit einem anderen zusammen, so kann es, ähnlich wie man bei Gasen und Dämpfen beobachtet hat, seine Energie ganz oder teilweise an das getroffene Molekül abgeben, wobei es selbst strahlungslos in einen niederen Quantenzustand übergeht. In welche Form die Energie dabei umgewandelt wird, ist noch fraglich. Die Lösungsmittelmoleküle sind an diesen Stössen wenig beteiligt, denn gerade bei grossen Verdünnungen, wenn am meisten Lösungsmittelmoleküle in der Umgebung des angeregten Moleküls sind, sind die Störungen am geringsten; sie üben also einen gewissen Schutz aus. Es kommen haupt-

sächlich die artgleichen Moleküle in Frage, denn mit zunehmender Konzentration wird die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstosses mit einem artgleichen Molekül immer grösser.

Die Fluorescenzausbeute ist demnach irgendeine Funktion der Zahl der Zusammenstösse.

Weiterhin kann mit dieser Theorie der bei den einzelnen Verbindungen bei verschiedenen Konzentrationen einsetzende Abfall erklärt werden. Die untersuchten Verbindungen unterscheiden sich nur in der Länge ihrer Kette zwischen den Benzolringen. Nimmt man an, dass die Auslöschung durch Stösse erfolgt, so ist die Wahrscheinlichkeit solcher Stösse um so grösser, je grösser das Molekül ist. Da nun Diphenyloktatetraen die längere Kette besitzt, ist anzunehmen, dass es den Stössen am meisten ausgesetzt ist, muss also stärkere Auslöschung zeigen als Diphenylhexatrien, und dieses auch wieder stärkere als Diphenylbutadien. Es braucht aber nicht jeder Stoss auslöschend zu wirken; die Wirkung eines Stosses wird um so grösser sein, je ungeschützter der Mechanismus für die Absorption und Emission liegt, um so steiler muss dann auch der Abfall der Kurve sein.

Aus diesen Resultaten kann man annehmen, wie es sich auch aus den Absorptionsspektren[1]) mit grosser Wahrscheinlichkeit ergeben hat, dass die für Absorption und Emission massgebende Atomgruppe vor allem in der Kette sitzt und die $C=C$-Doppelbindung darstellt.

2. Die Abhängigkeit der Fluorescenz von der Natur des Lösungsmittels.

Die Ergebnisse für die Lösungen von $n=3$ in Benzol und Eisessig sind in Tabelle 3 zusammengestellt. In Fig. 4 ist zum Vergleich noch die Kurve für die Lösung von $n=3$ in Xylol eingezeichnet.

Tabelle 3. Abhängigkeit der Fluorescenzintensität J des Diphenylhexatriens in verschiedenen Lösungsmitteln von der Konzentration c (Mol/Liter).

Lösung in Benzol		Lösung in Eisessig	
c	J	c	J
0·152	11·8	$7{\cdot}62 \cdot 10^{-3}$	59·0
0·063	24·1	$5{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$	61·8
0·038	40·5	$4{\cdot}58 \cdot 10^{-3}$	64·5
0·0076	84·0	$2{\cdot}29 \cdot 10^{-3}$	73·0
0·0019	101·0	$0{\cdot}091 \cdot 10^{-3}$	78·0
0·00095	105·0	$0{\cdot}023 \cdot 10^{-3}$	79·5
0·00038	104·0	$0{\cdot}0091 \cdot 10^{-3}$	78·5

[1]) Hausser, K.W., Z. techn. Physik **15** (1934) 10.

Die Intensitäten sind bezogen auf die Maximalintensität in Xylol = 100. Der Wert für $c = 0{\cdot}152$ Mol/Liter in Benzol wurde nicht direkt gemessen, denn eine solche Lösung ist bei Zimmertemperatur stark übersättigt. Es wurde deshalb erhitzt, bis alles gelöst war, dann wie in Teil 3 beschrieben wird, das Fluorescenzvermögen von 40° bis 78° C gemessen, und, da ein linearer Verlauf festgestellt wurde, auf Zimmertemperatur extrapoliert. Die Lösung in Eisessig durfte nur mit der *Hg*-Linie 366 mμ erregt werden, kurzwelligere Strahlung zerstörte die Fluorescenz schnell. An der Apparatur war deshalb noch ein dünnes Gelbglas angebracht, das alle Linien unterhalb etwa 360 mμ absorbierte.

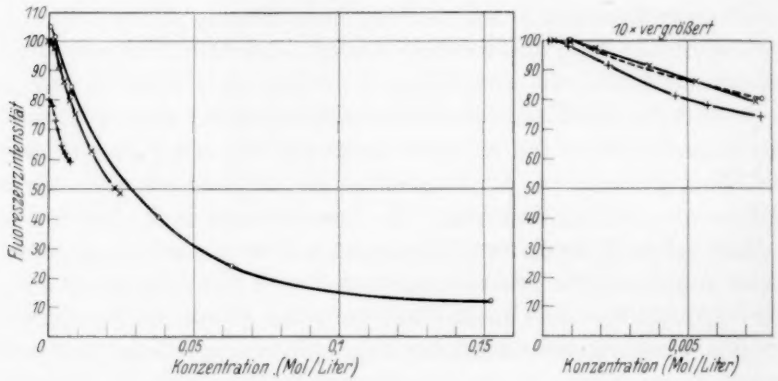


Fig. 4. Abhängigkeit der Fluorescenzintensität des Diphenylhexatriens in verschiedenen Lösungsmitteln von der Konzentration. Bei b Maximalintensitäten gleichgesetzt. × in Xylol, o in Benzol, + in Eisessig.

Versuche mit Alkohol, Methanol, Ameisensäure und Schwefelkohlenstoff scheiterten an der Unbeständigkeit der Lösungen, deren Fluorescenz schon nach kurzer ultravioletter Bestrahlung erheblich schwächer wurde. Hochmolekulare Lösungsmittel wie Ölsäure, Olivenöl, Stearinsäure waren auch nicht verwendbar, da sie selbst zu starke Fluorescenz zeigten. Wie später zufällig festgestellt wurde, fluoresciert eine Lösung in Pyridin bedeutend stärker als die hier untersuchten; quantitative Messungen wurden jedoch nicht ausgeführt. In festen Medien ist die Fluorescenz sehr stark, wie an getrockneten Benzylcellulose-Schichten beobachtet wurde, in denen $n = 3$ und $n = 4$ gelöst waren.

Aus Fig. 4 ist ersichtlich:

1. In Benzol ist die Intensität etwa 5 % grösser, in Eisessig etwa 20 % kleiner als in Xylol.

2. In Benzol und in Xylol beginnt die Auslöschung ungefähr gleichzeitig bei $0{\cdot}0012$ Mol/Liter, in Eisessig dagegen schon bei $0{\cdot}0005$ Mol/Liter.

3. Die Abhängigkeit der Fluorescenz von der Temperatur der Lösung.

Die Vergleichslösung blieb auf Zimmertemperatur. Um den Wärmeaustausch mit der Umgebung möglichst klein zu halten, befand sich das Temperaturbad mit der Küvette in einem unverspiegelten DEWAR-Gefäss (Fig. 5). Die Temperatur wurde an einem durch den Deckel eingeführten Thermometer abgelesen; für tiefe Temperaturen war dies ein Pentanthermometer. Um das Bad gut durchmischen zu können, war ein Ringrührer aus Glas vorhanden. Zur Heizung des Bades diente eine vollständig eingekapselte, elektrische Heizpatrone, die über einen regulierbaren Widerstand an das 110-Volt-Netz angeschaltet war. Als Heizflüssigkeit diente destilliertes Wasser. Für tiefe Temperaturen (bis $-70°$) wurde die Heizvorrichtung herausgenommen und das DEWAR-Gefäss mit Methylalkohol gefüllt, der mit fester Kohlensäure gemischt wurde. Noch tiefere Temperaturen wurden erzielt mit einer Füllung aus Pentan, wobei die Kühlung durch ein eingetauchtes, unten zugelötetes Kupferrohr erfolgte, in das beständig flüssige Luft geblasen wurde. Um das lästige Beschlagen der Aussenseite des DEWAR-Gefässes während der Messungen zu verhindern, blies dauernd ein Fön warme Luft von unten her.

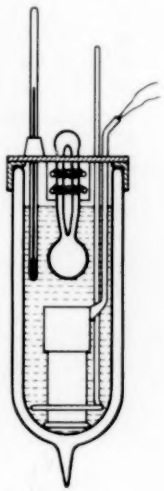


Fig. 5.
Temperaturbad.

Bei Temperaturen von $20°$ bis $100°$ wurde in beiden Richtungen gemessen (Erwärmung und Abkühlung). Bei tiefen Temperaturen konnte nur während der Erwärmung auf Zimmertemperatur gemessen werden, die nach etwa 1 bis 2 Stunden erreicht war.

Erregt wurde mit der Linie 366 mμ, für die das DEWAR-Gefäss aus Glas noch gut durchlässig war.

Einige Messreihen für $n=3$ bei verschiedenen Konzentrationen sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Die für $0°$ gemessene oder aus den Kurven extrapolierte Intensität ist für jede Lösung gleich 100 gesetzt. Die Temperaturkoeffizienten $\Delta J/\Delta t$ (Änderung der Fluorescenzintensität in Prozenten des Wertes bei $0°$, wenn die Temperatur sich um $1°$ C ändert) sind für alle untersuchten Lösungen in Tabelle 5 zusammengestellt.

Die Lösung in Benzol (0·152 Mol/Liter) war schon so konzentriert, dass beim Abkühlen unter $40°$ Substanz ausfiel. Bei noch tieferen Temperaturen in Pentan (bis $-110°$) ausgeführte Versuche waren nicht reproduzierbar, ebenso Messungen mit einer Lösung in Dekalin bis $+180°$ wegen Unbeständigkeit der Lösung.

Aus den Tabellen und Kurven (Fig. 6) erkennt man:

1. Die Fluorescenzintensität ändert sich in dem untersuchten Temperaturbereich von $-57°$ bis $+98°$ linear mit der Temperatur und zwar nimmt sie mit steigender Temperatur ab.

Tabelle 4. Temperaturabhängigkeit der Fluorescenzintensität J von Diphenylhexatrien in Xylol bei verschiedenen Konzentrationen.

$2{\cdot}46 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter		$1{\cdot}85 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter		$0{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter	
Temp. °C	J	Temp. °C	J	Temp. °C	J
21	90·0	8·5	95·0	−48·5	126·0
25	87·0	10·5	95·0	−47	125·5
34·5	80·0	15	93·5	−41	123·6
37	77·0	19·5	91·5	−31	116·0
43	73·5	24·5	90·0	−27	115·4
48	70·5	29	88·5	−23·5	113·6
57	67·5	35·5	85·5	−19·5	110·5
67	61·5	39·5	82·5	−17·5	110·8
80·5	53·5	46	80·5	−15	108·5
86	49·0	49	78·0	−11·5	106·0
90	48·5	55·5	77·5	− 7·5	104·6
96	45·0	60·5	75·0	− 4·5	101·2
98	42·5	70·5	70·5	− 2·5	100·4
Abkühlung		78·5	67·0	+ 3·5	98·6
87	49·5	87	63·5	+ 6·4	95·0
85·5	50·5	94·5	60·5	+13	93·6
82·5	52·0	97·5	59·0	+21·4	87·6
81·5	52·5	Abkühlung		+25·5	86·5
79·5	53·5	91	61·0	+30	84·0
74·5	57·0	86·5	64·0	+36·5	82·0
22	89·0	32·5	85·0	+45·5	75·5
		23	91·0	+57	70·5
				+67·5	62·5
				+78	57·5
				+94	52·0

Tabelle 5. Temperaturkoeffizienten der Fluorescenzintensität.

Diphenylhexatrien gelöst in	Mol/Liter	Gemessen im Temperaturbereich °C	$-\Delta J/\Delta t$
Benzol	0·152	43—78	0·57
		40—65	0·61
Xylol	$2{\cdot}46 \cdot 10^{-2}$	24—73	0·60
		21—98	0·59
		23—53	0·59
„	$1{\cdot}85 \cdot 10^{-3}$	8—97	0·42
		2—45	0·44
„	$0{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$	24—49	0·40
„	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	23—53	0·49
„	$0{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$	4—97	0·50
		4—94	0·52
		−49—30	0·52
		−42— 0	0·50
Pentan	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	−57—11	0·44
Dekalin	$0{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	20—91	0·50

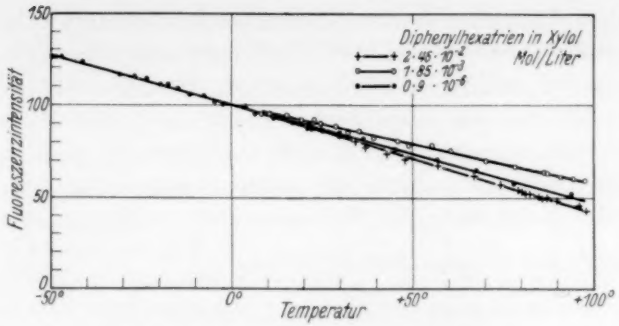


Fig. 6. Abhängigkeit der Fluorescenzintensität von der Temperatur bei verschiedenen Konzentrationen.

2. Die Grösse der Änderungen ist bei den verschiedenen Konzentrationen nicht gleich. In Xylol z. B. beträgt der Temperaturkoeffizient 0·5 bei kleinen, 0·4 bei mittleren und 0·6 bei grossen Konzentrationen.

3. Der Temperaturkoeffizient ist, wenn man gleich konzentrierte Lösungen vergleicht, auch abhängig vom Lösungsmittel.

Es ist anzunehmen, dass der Temperaturkoeffizient ausserdem noch abhängig ist von n; in dieser Richtung wurden jedoch keine Versuche angestellt.

Bei kleinen Konzentrationen, bei denen das ganze Lösungsvolumen leuchtet, ist eine Korrektur anzubringen: Nimmt man als mittleren Ausdehnungskoeffizienten der Lösung denjenigen von reinem Xylol zwischen 0° und 30° mit 0·00099 an, so wird das Lösungsvolumen bei 1° Temperaturerniedrigung um rund $1^0/_{00}$ kleiner, infolgedessen nimmt die Zahl der gelösten und fluorescierenden Moleküle in der Volumeneinheit um rund $1^0/_{00}$ zu, also auch die Fluorescenzhelligkeit. Von dem gemessenen Temperaturkoeffizienten $(\Delta J/\Delta t) = -0{\cdot}5$ ist also 0·1 (entsprechend $1^0/_{00}$ von 100) abzuziehen, da dieser Betrag durch die Volumenänderung bedingt ist. Der wahre Temperaturkoeffizient beträgt demnach $(\Delta J/\Delta t) = -0{\cdot}4$, er ist ungefähr gleich dem bei den mittleren Konzentrationen[1]).

Bei hohen Konzentrationen wird das eingestrahlte Licht immer restlos absorbiert, also bleibt die absorbierte Energie gleich. Hier ist jedoch die Fluorescenzintensität nicht mehr unabhängig von der Konzentration. Da nun bei Temperaturerniedrigung, infolge Kontrak-

[1]) Vielleicht nähert er sich dem Wert $1/273 \sim 0{\cdot}37$.

tion, c (in Mol/Liter) grösser wird, muss nach Abschnitt 1 die Fluorescenz schwächer werden und zwar berechnet sich dieser Temperaturkoeffizient zu $(\Delta J/\Delta t) = 0{\cdot}05$. Der wahre Temperaturkoeffizient für hohe Konzentrationen wäre dann $(\Delta J/\Delta t) = -(0{\cdot}60 + 0{\cdot}05) = -0{\cdot}65$. Es ist fraglich, ob man diese Korrektion anbringen darf, da es noch nicht entschieden ist, ob die Fluorescenzauslöschung von der Zahl der gelösten Moleküle in der Volumeneinheit abhängig ist, oder, was wahrscheinlicher ist, von dem Verhältnis $\frac{\text{Zahl der gelösten Moleküle}}{\text{Zahl der Lösungsmittelmoleküle}}$. Letzteres bleibt nämlich bei Temperaturänderungen konstant.

Einen ähnlichen Gang des Temperaturkoeffizienten mit zunehmender Konzentration hat auch W. L. Lewschin[1]) bei alkoholischen Uraninlösungen gefunden, nämlich für die Konzentrationen $3{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$, $7{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$, $2{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$ g/cm³ die Werte 0·3, 0·4, 0·86. S. J. Wawilow[2]) dagegen findet bei konzentrierten wässerigen Fluoresceinlösungen, dass bei Temperaturerhöhung die Fluorescenz stärker wird, bei kleinen Konzentrationen aber schwächer. Es ist unbekannt, was für eine Rolle dabei die Reabsorption spielt, da sich Absorptionsspektrum und Emissionsspektrum bei gewöhnlicher Temperatur stark überschneiden und bei höherer Temperatur auseinanderrücken.

Die Temperaturauslöschung der Fluorescenz ist nach Wawilow dadurch zu erklären, dass mit zunehmender Temperatur die Zahl der auslöschend wirkenden Zusammenstösse stark anwächst. Da bei der hochverdünnten Lösung ($0{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter), bei der sich die Zahl der gelösten Moleküle zur Zahl der Lösungsmittelmoleküle etwa wie 1:900000 verhält, innerhalb der kurzen Lebensdauer des angeregten Moleküls, die wie bei anderen aromatischen Substanzen sicher auch in der Grössenordnung von 10^{-7} bis 10^{-9} sec liegt, praktisch nur Zusammenstösse mit Lösungsmittelmolekülen in Frage kommen, muss man annehmen, dass diese durch Wechselwirkung mit den angeregten Molekülen die Auslöschung herbeiführen. Diese Wirkung ist, wie gefunden, von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden und bestimmt die bei einer gewissen Temperatur maximal mögliche Ausbeute. Bei höheren Konzentrationen treten dazu noch die Zusammenstösse mit artgleichen Molekülen, wobei eine Energieübertragung viel leichter möglich ist, wie die Konzentrationsauslöschung gezeigt hat. Da bei verschiedenen Konzentrationen die beiden Arten von Stössen verschieden wahrscheinlich sind, erklärt sich auch die Konzentrationsabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten.

[1]) W. L. Lewschin, Z. Physik **72** (1931) 582. [2]) S. J. Wawilow, Z. Physik **43** (1927) 249.

4. Das Fluorescenzvermögen in Paraffin beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand.

Das als Lösungsmittel dienende Paraffin schmolz bei etwa 47° C. Da es selbst schwach blau fluorescierte, wurde es zunächst allein gemessen, wobei als Vergleich eine blau fluorescierende Diphenylhexatrienlösung in Xylol diente. Die Werte für $n=3$ und $n=4$ zeigt Tabelle 6.

Tabelle 6. Die Fluorescenzintensität J von Lösungen in Paraffin bei verschiedenen Temperaturen.

Paraffin		Diphenylhexatrien in Paraffin		Diphenyloktatetraen in Paraffin			
T °C	J	T °C	J	T °C	J	T °C	J
50	2·4	68	25·2	44·5	92·0	51	53·0
47	3·3	53	26·9	48	57·5	48·5	53·7
47	3·6	48	28·6	56	52·7	47·5	54·7
43	4·6	47	36·0	62	51·3	47·5	61·8
38	4·6	47	41·0	94	44·5	47	66·7
28	4·6	46	46·3	80	46·5	47	74·1
		42	47·1	74	48·0	46·5	79·3
				66·5	49·7	43·5	75·8
				62	50·8	41·5	78·8
				56·5	52·2	38	88·3

Die Fluorescenz des Paraffins allein betrug etwa 10 % der Fluorescenz der Diphenylhexatrienlösung. In Fig. 7 sieht man, dass an der Stelle, an der das Paraffin vom flüssigen in den festen Zustand übergeht, eine starke Zunahme der Fluorescenz eintritt (etwa um 70 %). Dies zeigt sich sowohl beim Abkühlen der Schmelze als auch beim Erwärmen der festen Lösung. Unterhalb des Schmelzpunktes wurde die zuerst klare Lösung immer trüber, blieb aber noch gleichmässig durchscheinend, bis an einzelnen Stellen die Kristallisation begann, die immer weiter um sich griff und schliesslich

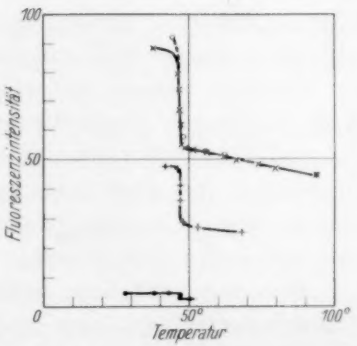


Fig. 7. Die Fluorescenzintensität beim Übergang des Lösungsmittels vom flüssigen in den festen Zustand. Diphenyloktatetraen in Paraffin ○ Erwärmung, × Abkühlung. Diphenylhexatrien in Paraffin + Abkühlung. Paraffin allein • Abkühlung.

alles in eine weiss glänzende Masse verwandelte, die das Erregerlicht und das Fluorescenzlicht so stark streute, dass der weitere Verlauf der Fluorescenzkurve nicht mehr festzustellen war.

Nach der WAWILOWschen Theorie der löschenden Stösse ist ein solches Verhalten der Fluorescenz bei der Änderung des Aggregatzustandes der Lösung durchaus zu erwarten; denn wenn die Zahl der Zusammenstösse stark herabgesetzt wird, wie es beim Festwerden der Lösung geschieht, muss eine Zunahme der Ausbeute erfolgen.

G. C. SCHMIDT[1]) beobachtete schon, dass die Fluorescenz von Methylviolett usw. in festen Medien bedeutend stärker ist als in flüssigen. Ausserdem stellte er fest, dass die festen Lösungen kurze Zeit nachleuchten. Eine solche Erscheinung war bei den Paraffinlösungen nicht festzustellen, ebensowenig bei festen Benzylcellulose-Schichten und erstarrten Lösungen in Alkohol und Xylol bei −196°, wenn man wie zur Fluorescenz mit dem ausgefilterten ultravioletten Licht der Quarzquecksilberlampe erregte (λ grösser als 300 mμ).

Erst bei Erregung mit dem sehr kurzwelligen Licht einer wassergekühlten Wasserstofflampe (2000 Volt, 0·2 A) wurde bei −196° Nachleuchten von einigen Sekunden Dauer festgestellt, und zwar bei einer Lösung von Stilben in Äther–Alkohol und bei festen Benzylcellulose-Schichten, in denen Diphenylhexatrien bzw. -oktatraen gelöst waren. Diese Schichten wurden erhalten, indem dicke Lösungen von Benzylcellulose in Benzol, in denen etwas Substanz aufgelöst war, auf einem planen Glas eingetrocknet wurden.

Darnach scheint die Phosphorescenz, die, soweit mit dem Auge festgestellt werden konnte, die gleiche Farbe besass wie die Fluorescenz, durch andere (kleinere) Wellenlängen als letztere erregt zu werden. Sie stellt also einen anderen Vorgang dar, was auch WAWILOW und LEWSCHIN[2]) nach Versuchen mit Fluorescein, Rhodanin usw. auf andere Art fanden.

Dass nur Stilben in Äther–Alkohol nachleuchtet, ist vielleicht dadurch zu erklären, dass die $C=C$-Doppelbindung durch die nahen Benzolkerne gut gegen äussere Einflüsse geschützt ist. In den beiden anderen Fällen ($n=3$, $n=4$) sind die äusseren Einflüsse dadurch stark herabgesetzt worden, dass die Substanzen in feste Schichten eingebaut und noch stark abgekühlt wurden.

---

[1]) SCHMIDT, G. C., Ann. Physik **65** (1921) 247. [2]) WAWILOW, S. J. und LEWSCHIN, W. L., Z. Physik **35** (1926) 920.

B. Die Fluorescenzspektren.

I. Die Energieverteilung in den Fluorescenzspektren.

Die Fluorescenzspektren wurden photographisch aufgenommen mit einem STEINHEIL-Spektrographen (Glasoptik, Brennweite 19·5 cm, Lichtstärke 1:3, Dispersion bei 450 mμ, 110 Å/mm, bei 600 mμ 340 Å/mm).

Für die Fluorescenzspektren vom ultravioletten ($n=1$) bis ins rote Spektralgebiet ($n=7$) bewährte sich die Agfa-Superpanplatte, die mit 26° Scheiner gut allgemeinempfindlich ist und bis gegen 700 mμ Schwärzungen liefert; auch ist die Grünlücke um 500 mμ nicht sehr stark. Die Entwicklung geschah mit Agfa-Rodinal (1:15) 4 Minuten lang bei 18° C vollständig im Dunkeln. Die Ausmessung der Schwärzungen erfolgte lichtelektrisch. Das durch eine starke Lichtquelle gleichmässig beleuchtete Spektrum auf der Platte wurde durch ein photographisches Objektiv (1:4·5) in der Ebene des Spaltes einer lichtelektrischen Zelle vergrössert abgebildet. Die Zelle mit dem Spalt wurde dann längs dem abgebildeten Spektrum verschoben und der Ausschlag am Elektrometer abgelesen. Der Elektrometerfaden war über einen Widerstand von $3 \cdot 10^9$ Ohm geerdet. Dies hat den Vorteil, dass sich der Faden gleich einstellt. Die Messfehler waren kleiner als 1%.

Zunächst war die spektrale Empfindlichkeit der photographischen Platte zu bestimmen, was mit Hilfe von Intensitätsmarken geschah, die mit einem kontinuierlichen Spektrum hergestellt wurden. Am genauesten wäre es, dazu die schwarze Strahlung eines Hohlraumes zu benutzen, jedoch ist dessen Herstellung mit viel Schwierigkeiten verknüpft und sehr umständlich. Es wurde daher an dessen Stelle eine Wolframbandlampe verwendet. Die Strahlungseigenschaften des Wolframs sind im sichtbaren Gebiet bereits weitgehend untersucht, so dass man aus seiner pyrometrisch bestimmten schwarzen Temperatur unter Berücksichtigung des Emissionsvermögens oder aus seiner Farbtemperatur die Energieverteilung im sichtbaren Spektrum berechnen kann.

Die Lampe brannte bei 5 Volt mit 14·0 A. Die Konstanz ihrer Temperatur wurde bei jeder Aufnahme mit einem HOLBORN-KURLBAUMschen Glühfaden-Pyrometer geprüft und eventuell nachreguliert. Aus der gemessenen schwarzen Temperatur wurde nach

den Tabellen im Handb. d. Phys.[1]) die Farbtemperatur bestimmt und nach der PLANCKschen Strahlungsformel die Energieverteilung berechnet.

Die Herstellung der Intensitätsmarken auf der Platte geschah einmal durch Variation des Abstandes der Lampe von dem Spalt des Spektrographen, nachdem vorher die Gültigkeit des Abstandquadratgesetzes photometrisch bestätigt gefunden war, vorausgesetzt, dass man direkt vor die Lampe einen engen Spalt setzte und den Abstand Lampe–Spektrograph nicht zu klein wählte. Bei gleicher Belichtungszeit wurde die Intensität variiert im Bereich 1:200. Das andere Mal wurde die Intensität konstant gehalten und die Belichtungszeit variiert im Bereich 1:1000. Die erhaltenen Spektren wurden ausphotometriert und die Schwärzungskurven für Wellenlängen im Abstand von durchschnittlich 5 zu 5 mμ im sichtbaren Spektrum aufgestellt, indem die Elektrometerausschläge als Funktion der eingestrahlten Energie aufgetragen wurden. Aus den beiden Intensitätsskalen wurde der SCHWARZSCHILDsche Faktor zu 0·82 bis 0·85 bestimmt. Er veränderte sich für die in Betracht kommenden Schwärzungen praktisch nicht, brauchte also nicht berücksichtigt zu werden; es handelt sich hier auch nur um Relativmessungen.

Um auch die ultravioletten Spektren auswerten zu können, musste die Empfindlichkeit der Platte auch in diesem Gebiet bestimmt werden. Durch den einfachen Umbau, den man am STEINHEIL-Spektrographen vornehmen kann, wurde die Glasoptik gegen die Quarzoptik ausgetauscht. Die Dispersion ist bei dieser Anordnung bei 300 mμ 40 Å/mm, bei 400 mμ 100 Å/mm, Brennweite 23 cm, Lichtstärke 1:4. Zur Herstellung der Intensitätsmarken wurde, da man in diesem Gebiet kein genügend bekanntes kontinuierliches Spektrum besitzt, die Eichung mit den Linien des *Hg*-Spektrums vorgenommen, deren Energie zuvor mit einer Thermosäule gemessen wurde. Die Intensitätsstufen wurden wie oben durch Abstandsvariation und Zeitvariation erhalten. Nach dem Ausphotometrieren wurden wiederum die Schwärzungskurven aufgestellt, allerdings nur für die einzelnen Linien. Da sich die Empfindlichkeit nur wenig mit der Wellenlänge ändert, kann man zwischenliegende Werte gut interpolieren. Auch in diesem Gebiet ändert sich der SCHWARZSCHILDsche Faktor praktisch nicht für die in Betracht kommenden Schwärzungen.

[1]) Handbuch der Physik **19**, 36.

Der mögliche Fehler bei der photographischen Spektralphotometrie kann bis 10% betragen.

1. Die Fluorescenzspektren der gelösten Diphenylpolyene.

Zur Aufnahme befand sich die Lösung vor dem Spalt des Spektrographen in einer Quarzküvette, die unter 45° gegen die optische Achse geneigt war. Die Konzentration der Lösung war so gross, dass die Fluorescenzintensität maximal war. Die Richtung des Erregerlichtes stand senkrecht zur Richtung der optischen Achse des Apparates. Der Bogen der Lampe wurde durch eine lichtstarke Quarzlinse direkt auf der Küvette abgebildet, wodurch man grosse Intensitäten erhielt. Die einzelnen Lösungen wurden durch die *Hg*-Linien in folgenden Wellenlängenbereichen erregt:

	Linien	Filter
Stilben	303 bis 313 mμ	Schwarzglas + dünne K_2CrO_4-Lösung in Quarzküvette
Diphenylbutadien	303 „ 313 „	
Diphenylhexatrien	303 „ 366 „	Schwarzglas
Diphenyloktatetraen	303 „ 366 „	
Diphenyldekapentaen	405 „ 435 „	Gelatine + Kupferoxydammoniak in Glasküvette
Diphenyldodekahexaen	405 „ 435 „	

a) Die Fluorescenzspektren bei 20°.

Es konnten sämtliche Substanzen, mit Ausnahme des äusserst schwach fluorescierenden Diphenyltetradekaheptaens, aufgenommen werden. Die erhaltenen Spektren sind in Fig. 8 dargestellt, wobei die Maxima jedesmal gleich 100 gesetzt wurden. Die Lage der Banden ist aus Tabelle 7 zu ersehen. Mit I ist die kurzwelligste Bande bezeichnet, die langwelligeren fortlaufend mit II, III usw.

Tabelle 7. Lage der Fluorescenzbanden in $\nu \cdot 10^{-12}\,\mathrm{sec}^{-1}$ der in Xylol gelösten Diphenylpolyene bei 20°.

Bande	Stilben		Diphenyl-butadien		hexatrien		oktatetraen		dekapentaen		dodekahexaen	
	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$
I	892		828		739		655		590		535	
		41		41		40		42		40		40
II	851		787		699		613		550		495	
		39		40		40		39		39		39
III	812		747		659		574		511		456	
		41		38		40		41		41		
IV	771		709		620		533		470			
						42		39				
V					578		494					

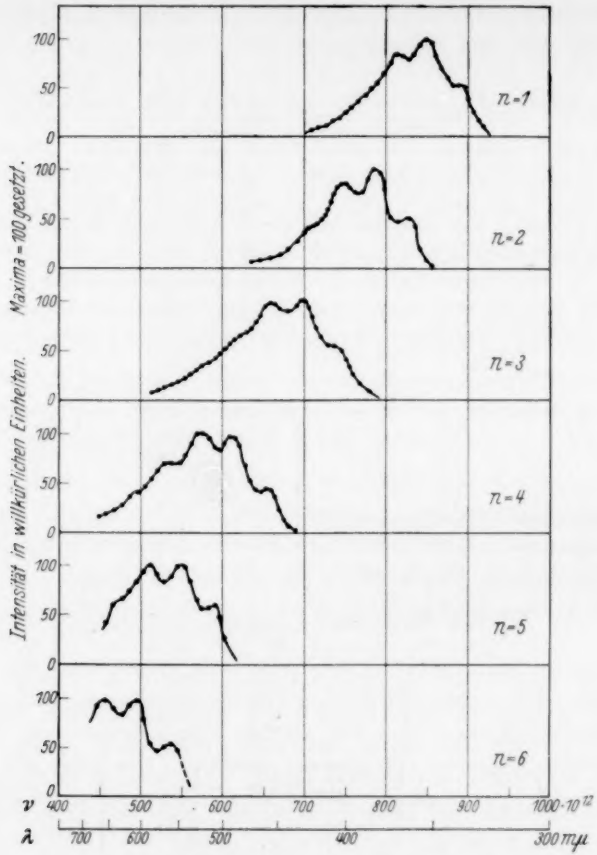


Fig. 8. Die Fluorescenzspektren der in Xylol gelösten Diphenylpolyene $C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$ bei Zimmertemperatur.

b) Die Fluorescenzspektren bei −196° C.

Zur Aufnahme befand sich ein Quarzreagenzglas mit der stark verdünnten Lösung in einem unverspiegelten Quarz-DEWAR-Gefäss mit flüssigem Stickstoff vor dem Spektrographenspalt. Wenn das Lösungsmittel manchmal auskristallisierte, erhielt man doch dasselbe Spektrum wie bei klarer Erstarrung. Die Fluorescenzintensität war bei −196° bedeutend stärker als bei 20°. Von Diphenyldodekahexaen konnte infolge starker Reflexionsverluste keine verwertbare Aufnahme gemacht werden.

Fig. 9 (alle Maxima sind =100 gesetzt) lässt erkennen:

1. Die Spektren sind alle gleichartig gebaut.

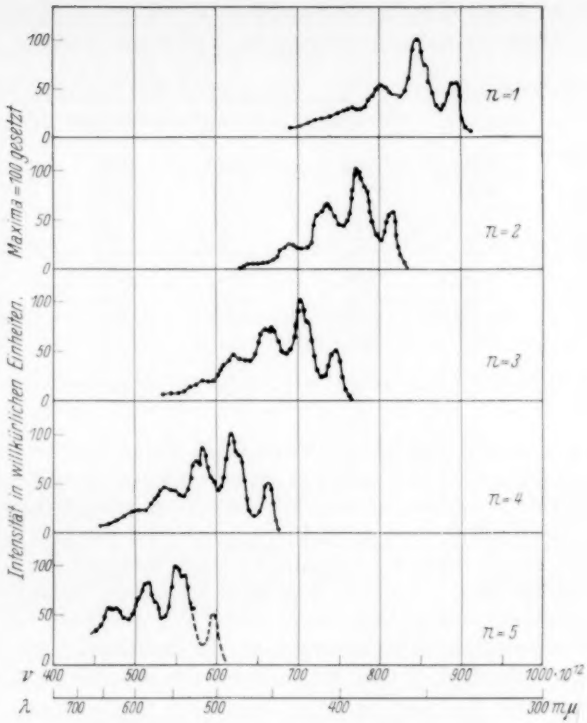


Fig. 9. Die Fluorescenzspektren der in Xylol gelösten Diphenylpolyene $(C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5)$ bei $-196°$.

2. Sie sind gegenüber den Spektren bei Zimmertemperatur nur wenig verschoben, meist nach kurzen Wellen.

3. Die Banden sind viel schärfer und teilweise aufgespalten. Bande I ist nur wesentlich schärfer. Bande II ist bei allen Spektren in zwei Teilbanden gespalten: II^a_b. Die Banden III, IV usw. sind bei allen Spektren in drei Teilbanden gespalten: $III^{a}_{b}_{c}$, $IV^{a}_{b}_{c}$ usw.

Die Lage der Banden (Tabelle 8) ist mit einem Komparator ausgemessen. Die Genauigkeit beträgt etwa $\pm 1 \cdot 10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1}$.

In Fig. 9 ist bei $n=5$ die Bande I gestrichelt. Sie ist auf der Platte vorhanden, erscheint aber dort etwa doppelt so hoch, da sich eine breite „Fremdbande" überlagert, nach deren Elimination sich der gezeichnete Verlauf ergibt. Die meist sehr breiten „Fremdbanden" wurden auch bei Diphenyldodekahexaen ($n=6$) beobachtet. Sie werden um so stärker, je länger erregt wird, zeigen also eine Veränderung

Tabelle 8. Lage der Fluorescenzbanden in $\nu \cdot 10^{-12}\,\mathrm{sec}^{-1}$ der Diphenylpolyenlösungen in Xylol bei −196°.

Bande	Stilben	Diphenyl-			
		butadien	hexatrien	oktatetraen	dekapentaen
I)	892	817	747	664	596
IIa)	858	783	713	629	562
b)	846	772	702	618	550
IIIa)	821	748	678	595	527
b)	810	736	667	583	515
c)	799	724	656	573	503
IVa)	775	702	632	549	480
b)	764	690	620	537	469
c)	753	679	608	525	457
Va)			585	502	
b)			573	492	
c)			562		

der Substanz unter dem Einfluss der kurzwelligen Bestrahlung an. Durch langwelligere Erregung konnte bei Diphenyldekapentaen ($n=5$) diese Erscheinung bei Zimmertemperatur vermieden werden, bei tiefer Temperatur war es nicht ganz möglich. Bei $n=6$ gelang es auch bei Zimmertemperatur nur zum Teil.

Inwieweit die für Stilben erhaltenen Spektren noch der trans-Form zuzuschreiben sind, ist nicht zu sagen, denn nach STÖRMER[1]) wandelt sich trans-Stilben bei kurzwelliger Bestrahlung in cis-Stilben um. Nach den von SMAKULA[2]) durchgeführten quantitativen Versuchen geht diese Umwandlung ziemlich schnell vor sich. Auch bei den höheren Polyenen kommen trans → cis-Umlagerungen in Betracht.

Fig. 10 zeigt eine etwa 1·5fache Vergrösserung der Fluorescenzaufnahme einer Diphenyloktatetraenlösung bei 20° und −196°. Die Aufspaltung der Banden ist deutlich. Die Erregung erfolgte mit der links noch zu sehenden *Hg*-Linie 366 mμ.

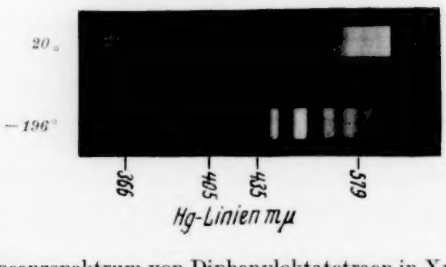


Fig. 10. Fluorescenzspektrum von Diphenyloktatetraen in Xylol bei 20° und −196°. Mitte: *Hg*-Vergleichsspektrum.

[1]) STÖRMER, R., Chem. Ber. **42** (1909) 4865. [2]) SMAKULA, A., Z. physik. Chem. (im Druck).

c) Das Fluorescenzspektrum von Diphenyloktatetraen in Xylol bei $+136°$ C.

Die Ausführung des Versuches wird auf S. 443 beschrieben. Das Ergebnis ist in Fig. 11 dargestellt, wobei das Maximum wieder gleich

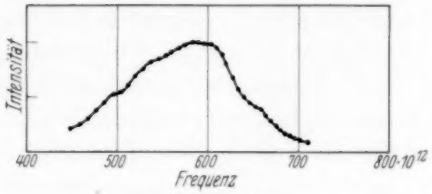


Fig. 11. Fluorescenz von Diphenyloktatetraen in Xylol bei $+136°$.

100 gesetzt wurde. Die Banden sind bei $+136°$ stark verbreitert. Eine Verschiebung gegen das Spektrum bei Zimmertemperatur ist kaum festzustellen.

Anschliessend sei noch etwas bemerkt über die absolute Höhe der Fluorescenzbanden. Man braucht z. B. zur Aufnahme des Diphenylbutadienspektrums nur einige Sekunden, während man für die Aufnahme des Diphenyldodekahexaenspektrums etwa 60 Minuten benötigt, wenn man auf gleiche absorbierte Energie bezieht. Die Ausbeute nimmt also mit zunehmender Zahl der Doppelbindungen n ab, d. h. die Störungen des Emissionsprozesses nehmen zu.

2. Die Fluorescenzspektren der Diphenylpolyene in kristallisiertem Zustand bei 20° und −196°.

Zur Aufnahme befanden sich die festen Substanzen in einem Quarzreagenzglas vor dem Spalt des Spektrographen. Die Richtung der Erregerstrahlen war wieder senkrecht zur Richtung der optischen Achse des Apparates. Erregt wurde hauptsächlich mit den *Hg*-Linien 313 mμ und 366 mμ. Für tiefe Temperaturen war das Quarzreagenzglas mit der Substanz wieder im Quarz-DEWAR-Gefäss mit flüssigem Stickstoff. Auch hier zeigte es sich, dass bei tiefen Temperaturen die Fluorescenz wesentlich stärker ist als bei Zimmertemperatur.

Untersucht wurden bei Zimmertemperatur Stilben, Diphenylbutadien und -hexatrien, bei tiefer Temperatur ausserdem noch Diphenyloktatetraen. Die erhaltenen Fluorescenzspektren zeigen eine Reihe scharfer Banden, sind aber noch durchzogen von Absorptionsbanden, die von Verunreinigungen herrühren. Zur Aufnahme der

Fluorescenz mussten die Substanzen nämlich längere Zeit bestrahlt werden, wobei sich allmählich Zersetzungserscheinungen zeigten. Diese Fremdstoffe machen sich besonders bei Untersuchung der festen Substanzen bemerkbar, da hier ihre Konzentration gross ist, denn sie bilden sich gerade an der Oberfläche und bleiben dort sitzen. Ihre Fluorescenz und Absorption überlagert sich der Fluorescenz der Substanz, wodurch ganz entstellte Fluorescenzspektren erhalten werden. Infolge dieser Überlagerung war es nicht möglich, in den Spektren von Stilben, Diphenylhexatrien und -oktatetraen eine einwandfreie Zuordnung zu finden. Nur Diphenylbutadien zeigte ein weniger verunreinigtes Spektrum. Es ist in Fig. 12 bei Zimmer- und tiefer Temperatur dargestellt. In dem Spektrum bei 20° ist Bande I nur schwach angedeutet, da sie im Gebiet einer Absorptionsbande liegt; bei −196° kommt sie besser zur Geltung, da sich die Absorptionsbande infolge ihrer grösseren Schärfe weniger überlagert. Im grossen und ganzen ist aber zu erkennen, dass die Energieverteilung eine ähnliche, wenn nicht dieselbe ist, wie bei den Lösungsspektren; die Bandenabstände sind ebenfalls erhalten. Ausserdem ist festzustellen, dass das Spektrum der festen Substanz gegenüber dem der gelösten bedeutend nach längeren Wellen verschoben ist, in diesem Fall um etwa $85 \cdot 10^{12}\ \nu$ oder 45 mμ. Die Verschiebung ist auch bei den übrigen Substanzen zu erkennen, ihre Grösse ist jedoch aus obenerwähnten Gründen nicht genau feststellbar.

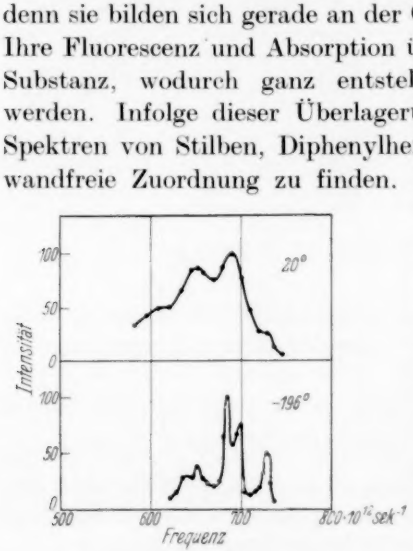


Fig. 12.
Fluorescenzspektrum von kristallisiertem Dipphenylbutadien bei 20° und −196°.

Aus der Tatsache dieser Verschiebung erklärt sich auch der in älteren Arbeiten häufig vorkommende Widerspruch, dass manche, in gelöstem Zustand sehr langwellig fluorescierende Farbstoffe in festem oder adsorbiertem Zustand keinerlei Fluorescenz aufweisen[1]). Es ist dabei sicher auch so, dass die Fluorescenz des festen Stoffes so langwellig liegt und so schwach ist, dass sie durch das Auge nicht mehr wahrgenommen werden kann, der Stoff also nicht zu fluorescieren

[1]) Schmidt, G. C., loc. cit.

scheint. In Lösung wird dann die Fluorescenz ins sichtbare Spektralgebiet vorgerückt. Im allgemeinen ist die Fluorescenz einer Lösung auch bedeutend stärker als die des festen Stoffes. Als Beispiel sei hier noch Mesoporphyrindimethylester erwähnt, dessen Fluorescenz ebenfalls untersucht wurde. Während eine Lösung prächtig rot fluorescierte, zeigte der feste Stoff bei Zimmertemperatur keine Fluorescenz. Erst bei Abkühlung auf $-196°$ konnte man eine schwache dunkelrote Fluorescenz wahrnehmen, die nach einer photographischen Aufnahme etwa 40 mμ (entspricht $30 \cdot 10^{12}\,\nu$) langwelliger liegt als in Lösung.

3. Die Fluorescenzspektren der Diphenylpolyene in dampfförmigem Zustand ($+180°$ C).

Um festzustellen, ob die Diphenylpolyene auch in dampfförmigem Zustand fluorescieren, wurden kleine Mengen der Substanzen in Quarzküvetten von 20 mm Dicke nach vorherigem Evakuieren eingeschmolzen und dann in dem auf S. 443 erwähnten elektrischen Ofen auf Temperaturen zwischen 100° und 200° erhitzt. Zur Erregung wurde ultraviolettes *Hg*-Licht eingestrahlt. In Fig. 13 ist das ausgemessene Spektrum des Diphenyloktatetraendampfes dargestellt. Obwohl Banden kaum zu erkennen sind, lässt sich doch sagen, dass das Dampfspektrum annähernd im gleichen Spektralgebiet liegt wie das Lösungsspektrum. Das Gleiche wurde bei den Dampfspektren der übrigen Substanzen ($n = 0, 1, 2, 3$) gefunden.

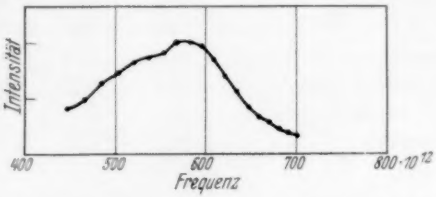


Fig. 13. Fluorescenzspektrum von dampfförmigem Diphenyloktatetraen bei $+180°$ C.

Um Aufspaltung zu bekommen, müssten die Versuche bei noch kleineren Drucken und niederen Temperaturen und in langen Absorptionsrohren ausgeführt werden.

II.

1. Die spektrale Lage der Emissions- und Absorptionsbanden in verschiedenen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur.

In Tabelle 9 sind die Lagen der einzelnen Banden zusammengestellt. Sie sind nach photographischen Aufnahmen (grosser Stein-

HEIL) mit einem Zeiss-Komparator ausgemessen und nach der Dispersionskurve, die mit den bekannten Linien eines *Hg—Cd*-Spektrums aufgestellt wurde, in Frequenzeinheiten angegeben.

Tabelle 9.

a) Emissions- und Absorptionsbanden von Diphenyloktatetraen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Emission					Absorption	
	I	II	III	IV	V	I	II
Hexan	663	623	576	534	489	761	806
Methanol	663	623	576	534	493	763	808
Alkohol	663	622	576	534	489	757	802
Ameisensäure	661	622	573	533	490	755	800
Essigsäure	—	—	—	—	—	—	802
Olivenöl	661	622	574	533	491	744	789
Xylol	662	621	576	532	490	742	789
Benzol	—	—	—	—	—	743	789
Pyridin	661	621	574	531	490	736	783
Schwefelkohlenstoff	651	612	567	524	485	717	761
Cellulose	661	621	574	532	—	736	779

b) Absorptionsbanden von Diphenyldekapentaen, -dodekahexaen, Isomethylbixin in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Diphenyldekapentaen			Diphenyl-dodekahexaen		Isomethyl-bixin	
	I	II	III	I	II	I	II
Hexan	723	765	811	689	733	611	653
Methanol	724	766	811	—	—	605	647
Äther	—	—	—	—	—	608	651
Aceton	718	762	806	684	723	603	646
Alkohol	718	763	808	—	—	598	639
Essigsäure	721	766	811	—	—	597	641
Chloroform	708	751	793	672	713	590	630
Olivenöl	708	751	794	—	—	592	633
Dekalin	710	753	795	—	—	—	—
Xylol	706	750	793	671	711	594	634
Benzol	702	745	792	669	709	588	628
Pyridin	698	740	785	663	704	581	620
Nitrobenzol	—	—	—	658	—	574	615
Schwefelkohlenstoff	678	721	765	646	687	569	609

c) Emissionsbanden von Diphenylhexatrien in verschiedenen Lösungsmitteln. Angaben in $\nu \cdot 10^{-12}$ (sec^{-1}).

Lösungsmittel	I	II	III
Hexan . . .	747	706	611
Methanol . .	747	704	661
Alkohol . . .	745	703	659
Xylol	745	702·5	656
Benzol . . .	744	700	657
Pyridin . . .	743	700	655

Die Werte der Tabelle 9a sind in Fig. 14 aufgetragen.

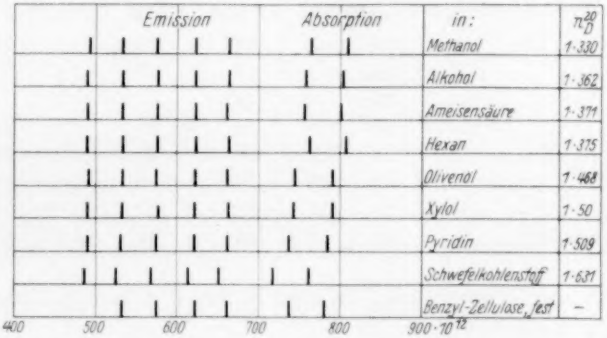


Fig. 14. Lage der Emissions- und Absorptionsbanden von Diphenyloktatetraen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Nimmt man willkürlich die Lage der Absorptionsbanden in Hexan (dipolfreies Lösungsmittel) als Ausgangswerte an, dann erhält man die in Tabelle 10 dargestellten Verschiebungen in Frequenzeinheiten. Dabei sind die Lösungsmittel, mit Ausnahme von Hexan, nach zunehmendem Brechungsindex n_D^{20} (aus LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys. Chem. Tab.) aufgetragen. Ausserdem sind noch die Dielektrizitätskonstante DK (ebenda) und die Dipolmomente DM (aus DEBYE, Polare Molekeln) der Lösungsmittel angegeben.

Man sieht, dass die Lage der Spektren durch das Lösungsmittel beeinflusst wird; jedoch bleibt der Typus der Spektren stets erhalten. Dabei sind die Fluorescenzspektren viel weniger empfindlich als die Absorptionsspektren, die sich um verhältnismässig grosse Beträge verschieben. Eine deutliche Verschiebung des Fluorescenzspektrums ist eigentlich nur in Schwefelkohlenstoff zu erkennen, wo sie etwa $13 \cdot 10^{12}$ Frequenzeinheiten (10 mμ) beträgt gegenüber $44 \cdot 10^{12} \nu$

Tabelle 10. Verschiebung des Absorptionsspektrums der Diphenylpolyene in verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber dem der Lösung in Hexan in $\nu \cdot 10^{-12}\,\mathrm{sec}^{-1}$; n = Zahl der Doppelbindungen.

Lösungsmittel	$n=4$	$n=5$	$n=6$	Mittel	Isomethylbixin	n_D^{20}	DK	DM $\cdot 10^{18}$
Hexan	0	0	0	0	0	1·38	1·85	0
Methanol	−2	−1	—	−1·5	6	1·33	32	1·68
Äther	—	—	—	—	3	1·36	4·3	1·15
Aceton	—	5	5	5	8	1·36	21·5	1·83
Alkohol	4	5	—	4·5	13	1·36	26	1·7
Ameisensäure	6	—	—	6	—	1·37	58	1·45
Essigsäure	4	2	—	3	14	1·37	9·7	1·7
Chloroform	—	15	17	16	21	1·45	5·2	1·27
Olivenöl	17	15	—	16	19	1·47	3·1	—
Dekalin	—	13	—	13	—	1·48	—	0
Xylol	19	17	18	18	17	1·50	2·4	0·5
Benzol	18	21	20	20	23	1·50	2·3	0
Pyridin	25	25	26	25·5	30	1·51	12	2·11
Nitrobenzol	—	—	31	31	37	1·55	36·4	3·97
Schwefelkohlenstoff	44	45	43	44	42	1·63	2·6	0

(25 mμ) in der Absorption. In den anderen Lösungsmitteln ist sie kleiner als $3 \cdot 10^{12}$.

Eine Beziehung zum Dipolmoment des Lösungsmittels ist nicht zu erkennen, ebensowenig eine Beziehung zur Dielektrizitätskonstanten des Mediums. Auffällig ist der annähernde Gang mit dem Brechungsindex des Lösungsmittels. Wie die Fig. 15 zeigt, wird mit zunehmendem Brechungsindex die Verschiebung im allgemeinen grösser. Auch bei Temperaturänderung erfolgt die Änderung des Brechungsindex und die Verschiebung der Absorptionsbanden im

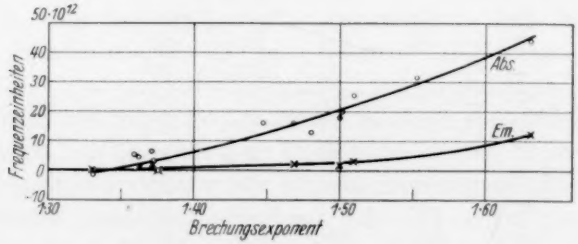


Fig. 15. Verschiebung des Absorptions- und Emissionsspektrums der Diphenylpolyene in verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber einer Lösung in Hexan als Funktion des Brechungsexponenten des Lösungsmittels.

gleichen Sinn, die Verschiebung der Emissionsbanden jedoch entgegengesetzt, wie im nächsten Kapitel gezeigt wird.

In der Literatur findet man über den Einfluss des Lösungsmittels auf die spektrale Lage von Absorptionsbanden verschiedene Angaben. So beobachtet KUNDT[1]) bei Cyanin, Fuchsin usw. einen Gang mit dem Brechungsexponenten, KAUFFMANN und BEISSWENGER[2]) bei Dimethylnaphteurodin einen Gang mit der Dielektrizitätskonstanten und SCHEIBE[3]) bei Aceton u. a. einen Gang mit dem Dipolmoment des Lösungsmittels.

2. Die spektrale Lage der Emissions- und Absorptionsbanden bei verschiedenen Temperaturen.

Die Küvette mit der Lösung befand sich in einem elektrisch geheizten, mit Asbest verkleideten Metallgehäuse (siehe Fig. 16), das an zwei gegenüberliegenden Wänden in Höhe der Küvette kleine Öffnungen zum Einstrahlen und Beobachten hatte. An einem eingeführten Thermometer wurde die Temperatur abgelesen, die während der kurze Zeit dauernden Aufnahmen durch Regulierung des Heizstromes genügend konstant gehalten werden konnte. Aufnahmen wurden gemacht bei 26°, 73°, 104° und 136° C (Siedepunkt des Xylols 138·5°).

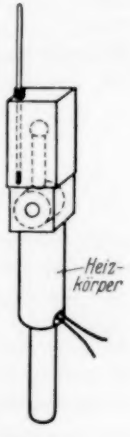


Fig. 16.
Heizofen.

Ergebnis der photographischen Spektralaufnahmen:

1. Emissions- und Absorptionsspektrum werden mit zunehmender Temperatur immer verwaschener, letzteres jedoch nicht in so starkem Masse.

2. Die Emissionsbanden bleiben innerhalb der Messgenauigkeit an derselben Stelle.

3. Die Absorptionsspektren zeigen dagegen eine deutliche Verschiebung, sie rücken mit zunehmender Temperatur nach kürzeren Wellen.

Die 1. Absorptionsbande liegt

bei 26° bei 403·5 mμ = 743·5 $\cdot 10^{12}\,\nu$
„ 73° „ 400·0 mμ = 750 $\cdot 10^{12}\,\nu$
„ 104° „ 397·5 mμ = 754·5 $\cdot 10^{12}\,\nu$
„ 136° „ 395·5 mμ = 758·5 $\cdot 10^{12}\,\nu$.

[1]) KUNDT, A., Ann. Physik **4** (1878) 34. [2]) KAUFFMANN, H. und BEISSWENGER, A., Z. physik. Chem. **50** (1905) 350. [3]) Vgl. z. B.: SCHEIBE, G., Chem. Ber. **58** (1925) 586.

Reiht man an diese Ergebnisse noch die bei tiefen Temperaturen (−196°) gefundenen Werte, nämlich

Lage der 1. Absorptionsbande $724 \cdot 10^{12}\,\nu$
„ „ 1. Emissionsbande $664 \cdot 10^{12}\,\nu$

und trägt die Lage der 1. Emissions- und der 1. Absorptionsbande als Funktion der Temperatur graphisch auf, wie in Fig. 17 geschehen ist, so findet man eine annähernd lineare Abhängigkeit und zwar rücken die Spektren mit abnehmender Temperatur einander näher.

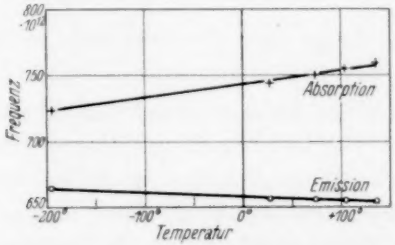


Fig. 17. Lage der 1. Emissions- und der 1. Absorptionsbande einer Lösung von Diphenyloktatetraen in Xylol bei verschiedenen Temperaturen.

3. Die spektrale Lage der Emissionsbanden bei verschiedenen Konzentrationen.

Um zu untersuchen, ob die Konzentration auch einen Einfluss ausübt auf die Lage des Spektrums, wurde die Fluorescenz von Diphenyloktatetraenlösungen in Xylol in einem Konzentrationsbereich von $2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ bis $0{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter, ausserdem die Fluorescenz von Diphenylhexatrienlösungen in Xylol in einem Konzentrationsbereich von $3{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$ bis $1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter photographisch aufgenommen. Es zeigte sich, dass weder eine Verschiebung des Spektrums noch eine Änderung in der Intensitätsverteilung zu erkennen ist. Bei den stark konzentrierten Diphenylhexatrienlösungen fehlte lediglich die erste Emissionsbande infolge Eigenabsorption der Lösung.

4. Unabhängigkeit der Fluorescenzspektren von der erregenden Wellenlänge.

Hält man die Lösung eines Diphenylpolyens an einem Quarzspektralapparat in das zerlegte Licht einer Quarz-Quecksilberlampe, so sieht man, dass die von den verschiedenen Wellenlängen erregte Fluorescenz keine Farbunterschiede aufweist.

Zur genauen Untersuchung wurden Lösungen mit monochromatischem Licht erregt, ihre Fluorescenz photographisch aufgenommen, die Platten ausgemessen und zum Teil ausphotometriert.

Die Anregung erfolgte bei Anwendung von Filtern nicht streng monochromatisch, da diese immer noch ein kleines benachbartes Wellenlängengebiet durchlassen.

Die Energien der darin enthaltenen *Hg*-Linien sind aber so klein gegenüber der starken Linie, dass sie kaum ins Gewicht fallen.

Die zur Ausfilterung kleiner Wellenlängengebiete benutzten Filter sind bereits S. 433 angegeben. Die Linien 405 und 408 mμ wurden durch einfache spektrale Zerlegung von den übrigen Quecksilberlinien getrennt. Es wurden folgende Aufnahmen von Lösungen in Xylol gemacht:

1.	Diphenyloktatetraen	erregt	mit	405+408	mμ	(in Absorptionsbande	I).
2.	„	„	„	366	mμ	(in Absorptionsbande	III).
3.	Diphenyldekapentaen	„	„	435	„	(„ „	I).
4.	„	„	„	366	„	(„ „	IV).
5.	Diphenylbutadien	„	„	313	„	(„ „	III).
6.	„	„	„	366	„	(„ „	I).

Mit I ist die langwelligste Absorptionsbande, mit II, III, IV fortlaufend die kurzwelligeren bezeichnet. Bei 6 liegt die eingestrahlte Linie schon in der Emissionsbande I; es erscheint trotzdem, wenn auch nur schwach, das ganze Fluorescenzspektrum.

Das Ergebnis ist: Die Emission bleibt sowohl ihrer Lage als auch ihrer Intensitätsverteilung nach unabhängig von der Wellenlänge des erregenden Lichtes. Es wird also durch Absorption einer im Absorptionsgebiet liegenden Lichtart immer der gleiche Emissionsprozess hervorgerufen. Dasselbe ist schon bei vielen anderen Stoffen gefunden worden, z. B. an Benzol von P. Pringsheim und A. L. Reimann[1]), an Formaldehyd von S. Gradstein[2]).

C.

1. Beziehungen zwischen Emissions- und Absorptionsspektrum.

In Fig. 18 sind Fluorescenz- und Absorptionsspektrum einer Lösung von Diphenyloktatetraen in Xylol bei 20° und −196° dargestellt. Das Absorptionsspektrum bei 20° war von A. Smakula lichtelektrisch gemessen, dasjenige bei −196° von G. Seitz auf photographischem Wege gewonnen. Die Maxima aller Spektren sind des besseren Vergleiches wegen gleichgesetzt. Zu den Absorptionsspektren der einzelnen Substanzen ist zu bemerken, dass mit zunehmender Zahl der Doppelbindungen die Banden immer ausgeprägter werden und sich auch relativ zueinander in ihrer Höhe ändern, während in den Fluorescenzspektren dies nicht zu beobachten ist[3]).

Man sieht sofort, dass Fluorescenz- und Absorptionsspektrum symmetrisch zu einer Mittellinie liegen. Eine solche Symmetrie beobachtete auch Lewschin[4]) bei Rhodamin, Rhodulin, Fluorescein

[1]) Pringsheim, P. und Reimann, A. L., Z. Physik **29** (1924) 115. [2]) Gradstein, S., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 384. [3]) Hausser, K. W., loc. cit. [4]) Lewschin, Z. Physik **72** (1931) 368.

usw., allerdings trat sie dort nicht so deutlich hervor, da diese Substanzen nur eine breite Bande in den Spektren zeigen. Er stellte das Gesetz von der Spiegelkorrespondenz auf und behauptete, das Emissionsspektrum sei genau das Spiegelbild des Absorptionsspektrums. Im Emissionsspektrum nimmt er als Ordinate die Zahl der ausgestrahlten Lichtquanten, also $J/h\nu$. Betrachtet man Fig. 18, so kann man sagen, dass hier eine spiegelbildliche Gleichheit wohl hinsichtlich der Lage der Banden vorhanden ist, in der Höhe der Banden aber gibt es Unterschiede. So ist z. B. in allen Emissionsspektren die Bande I etwa halb so hoch wie Bande II, während in den Absorptionsspektren Bande I und II ungefähr gleich hoch sind.

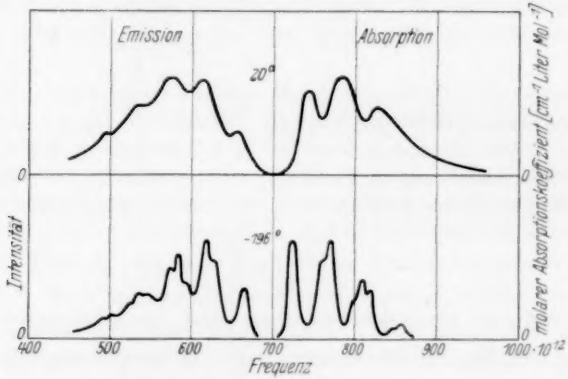


Fig. 18. Die spiegelbildliche Symmetrie des Fluorescenz- und Absorptionsspektrums. Diphenyloktatetraen in Xylol bei 20° und −196°.

Ausserdem fallen die Absorptionsspektren nach kurzen Wellen schneller ab als die Emissionsspektren nach langen Wellen. Wollte man in letzteren als Ordinaten auch die Zahl der ausgestrahlten Quanten auftragen, d. h. noch dividieren durch $h\nu$, dann wäre die Symmetrie noch geringer.

Aus Fig. 18 ist weiter zu erkennen, dass die Spektren sich kaum überschneiden. Da die Absorptionsbande I die Energie darstellt für die Elektronenanregung $= h\nu_{anr}$ und die Emissionsbande I die freiwerdende Energie $= h\nu_{em}$ beim Zurückfallen des Elektrons und diese Energien nicht gleich sind, muss der Restbetrag, der dem Abstand dieser Banden entspricht und gleich $h\nu_{anr} - h\nu_{em}$ ist, anderweitig verwendet werden. Wie, ist vorläufig noch unbekannt. Ein

solcher Abstand findet sich bei allen Spektren dieser Reihe[1]), wie aus Fig. 19 deutlich zu ersehen ist, worin jeweils nur die Lage der Emissionsbanden I und der Absorptionsbanden I bei 20° und −196° aufgetragen sind. Der Abstand wird immer grösser mit zunehmender Zahl der Doppelbindungen und zwar annähernd linear bei 20° von Diphenylbutadien an und bei −196° von Diphenylhexatrien an (vgl. Fig. 20). Bei Stilben ist der Abstand bei 20° grösser, bei −196° ungefähr gleich gross wie derjenige beim Diphenylbutadien. Diese Ab-

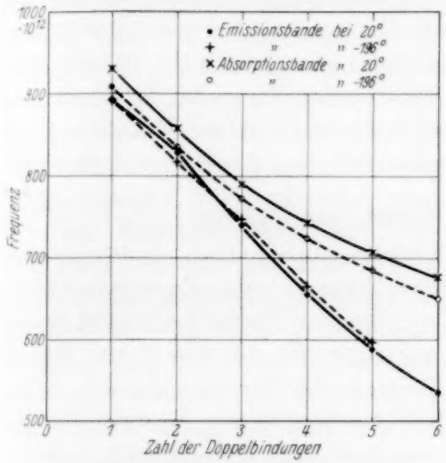


Fig. 19. Lage der kurzwelligsten Emissionsbande und der langwelligsten Absorptionsbande der in Xylol gelösten Diphenylpolyene.

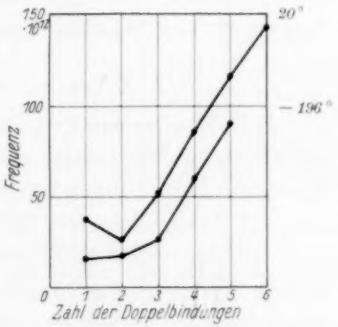


Fig. 20. Abstand zwischen der kurzwelligsten Emissionsbande und der langwelligsten Absorptionsbande bei 20° und −196°.

weichung kann durch die auf S. 436 erwähnte Umwandlung des Stilbens bedingt sein. Auch in kristallisiertem und dampfförmigem Zustand zeigen die Spektren solche Abstände. So wurde gemessen bei kristallisiertem Diphenylbutadien $\Delta\nu = 70 \cdot 10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1}$ und bei dampfförmigem Diphenyloktatetraen $\Delta\nu = 170 \cdot 10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1}$. Die Abstände sind also noch bedeutend grösser als in gelöstem Zustand.

Nach Fig. 20 sieht es aus, als ob der Abstand der Spektren bei den höheren Gliedern der Reihe gequantelt wäre. Dem ist aber nicht so, denn durch Änderung des Lösungsmittels oder der Temperatur kann er kontinuierlich in weitem Masse variiert werden. Das Um-

[1]) Hausser, K. W., loc. cit.

biegen der Kurve unterhalb Diphenylhexatrien scheint darauf hinzudeuten, dass der Abstand nicht beliebig klein werden kann. Dafür spricht auch das Verhalten des Diphenylbutadiens bei 20° und −196° im Gegensatz zu den höheren Gliedern. Während nämlich bei diesen das Emissionsspektrum bei −196° kurzwelliger liegt als bei 20°, ist es bei ersterem gerade umgekehrt. Das Absorptionsspektrum scheint das Emissionsspektrum von einem gewissen Abstand an vor sich herzuschieben. Ähnlich ist es auch bei der Lösung von Diphenyloktatetraen in Schwefelkohlenstoff, bei der das Emissionsspektrum viel langwelliger liegt als in anderen Lösungsmitteln, das Absorptionsspektrum aber auch schon bedenklich nahe gerückt ist. Es ist überhaupt auffällig, wie stabil das Emissionsspektrum ist bei Änderung des Lösungsmittels, des Aggregatzustandes und der Temperatur im Gegensatz zur leichten Verschiebbarkeit des Absorptionsspektrums.

2. Versuch zur Deutung der Spektren.

Ein Fluorescenzspektrum entsteht bekanntlich dadurch, dass ein Elektron von einem angeregten Zustand unter Energieabgabe in Form von Strahlung in einen energieärmeren Zustand übergeht, wobei noch Kombination mit Schwingungsenergie der beteiligten Atome bzw. Atomgruppen und Rotationsenergie des Moleküls eintreten kann. Durch Nahewirkung anderer Moleküle können die Energiestufen so stark beeinflusst werden, dass das Spektrum keine Linien, sondern mehr oder weniger stark ausgeprägte Banden zeigt, wie es im allgemeinen bei Lösungsspektren der Fall ist.

Tabelle 11. Abstände der einzelnen Emissionsbanden von den kurzwelligsten Banden in Wellenzahlen (cm^{-1}).

n = Zahl der Doppelbindungen.

Banden	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	Mittel	Wellenzahldifferenzen		
I	0	0	0	0	0	0			
IIa	1130	1150	1145	1170	1135	1145	1535	1145	
b	1530	1530	1530	1535	1540	1535		1170	
IIIa	2360	2315	2300	2300	2305	2315	1540		1170
b	2730	2720	2670	2695	2700	2705			1155
c	3100	3110	3030	3035	3100	3075			
IVa	3895	3850	3835	3835	3870	3860	1555	1170	
b	4260	4250	4235	4235	4235	4245			
c	4630	4615	4630	4635	4640	4630		1155	1140
Va	—	—	5400	5400	—	5400	1560		
b	—	—	5800	5735	—	5770			
c	—	—	6190	—	—	6190			

Bei den hier gemessenen Fluorescenzspektren ist anzunehmen, dass Bande I, da sie in keinem der Spektren eine Aufspaltung zeigt, dem reinen Elektronenübergang aus dem angeregten Zustand in den schwingungslosen Grundzustand entspricht, und die anderen Banden durch Übergänge in den mit einem oder mehreren Schwingungsquanten angeregten Grundzustand entstehen. Da die Moleküle kompliziert gebaut sind, sind viele Schwingungsmöglichkeiten gegeben. Immerhin kann man sagen, dass hauptsächlich die Schwingungen in der Kette in Betracht kommen werden, denn, wie schon erwähnt, deuten verschiedene Versuchsergebnisse und auch die Absorptionsspektren darauf hin, dass die Anregung zur Hauptsache in der Kette erfolgt. Wir vergleichen nun die im Fluorescenzspektrum auftretenden Frequenzdifferenzen mit den aus RAMAN-Messungen bekannten Schwingungsfrequenzen gleicher oder ähnlichgebauter Verbindungen. Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 11 die Abstände der einzelnen Banden von der kurzwelligsten Bande in Wellenzahlen eingetragen und aus sämtlichen Spektren das Mittel gebildet. Bei dem Versuch zur Aufteilung der Spektren kommt man, wie ebenfalls in der Tabelle gezeigt ist, mit zwei Schwingungszahlen aus, nämlich $\nu_1 \sim 1550\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $\nu_2 \sim 1160\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die Ungenauigkeit beträgt bei diesen verhältnismässig doch noch breiten Banden etwa $\pm 60\ \mathrm{cm}^{-1}$. Das Fluorescenzspektrum kann man sich dann nach dem in Fig. 21 dargestellten Termschema entstanden denken:

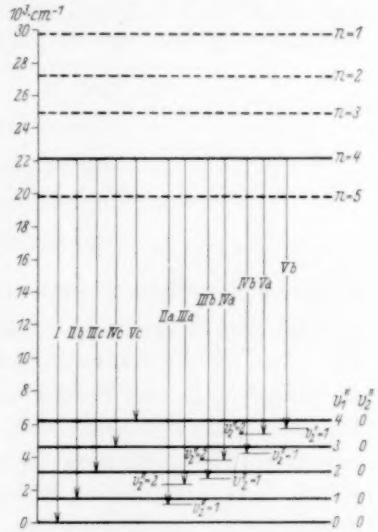


Fig. 21. Termschema von Diphenyloktatetraen ($n = 4$) in Xylol gelöst. Die oberen Zustände der anderen Diphenylpolyene sind punktiert eingezeichnet. n = Zahl der $>C=C<$.

I, IIb, IIIc, IVc und Vc entsprechen Übergängen in den mit 0, 1, 2, 3, 4 Quanten der Schwingung ν_1 angeregten Grundzustand. Sind diese Zustände ausserdem noch mit einem Quant der Schwingung ν_2 angeregt, dann entstehen die Banden IIa, IIIb, IVb, Vb, sind sie mit zwei Quanten der Schwingung ν_2 angeregt, dann entstehen IIIa, IVa, Va. Es ist auch möglich, dass sie mit drei Quanten angeregt

sind, diese Banden aber nicht hervortreten, infolge der kleineren Übergangswahrscheinlichkeit und damit kleinen Intensität der Banden. Diese Banden wären zu suchen zwischen IIIc und IVa, IVc und Va usw. Bei Dodekapentaensäure war eine solche Bande (Vd) deutlich erkennbar.

Die Fluorescenzspektren lassen sich somit darstellen durch die Formel:

$$\nu\,(\mathrm{cm}^{-1}) = \nu_0 - v_1'' \nu_1 - v_2'' \nu_2 = \nu_0 - 1550\, v_1'' - 1160\, v_2'',$$

wobei für ν_0 die Lage der Emissionsbande I einzusetzen ist, also

für	Stilben	29730 cm^{-1}
,,	Diphenylbutadien	27250 ,,
,,	Diphenylhexatrien	24900 ,,
,,	Diphenyloktatetraen	22135 ,,
,,	Diphenyldekapentaen	19870 ,,

v_1'' sei die Schwingungsquantenzahl für ν_1, analog v_2'' für ν_2.

Bei der Frequenz ν_1 handelt es sich offenbar um die Schwingung der $C=C$-Doppelbindung, deren Wert sich aus RAMAN-Messungen an ähnlich gebauten Verbindungen[1]) zu rund 1600 cm^{-1} ergeben hat. Die im hiesigen Institut von H. v. OEHMCKE[2]) an diesen Diphenylpolyenen durchgeführten RAMAN-Messungen lieferten ebenfalls Abstände von 1600 cm^{-1}. Ebenso waren starke Linien mit den Abständen 1120 cm^{-1} vertreten. Diese sind wahrscheinlich auch der $C=C$-Doppelbindung zuzuschreiben, da beide Abstände immer gemeinsam auftreten.

In dem Termschema ist angenommen, dass alle Übergänge von einem oberen Zustand ausgehen. Man wird dazu genötigt, nachdem sich gezeigt hat, dass alle im Absorptionsgebiet liegenden Wellenlängen das gleiche Fluorescenzspektrum mit gleicher Energieverteilung hervorrufen. Da bei der Absorption das Elektron höher gehoben wird als in diesen oberen Zustand, muss man weiter annehmen, dass es auf diesen herunterfällt, bevor es unter Emission in den Grundzustand übergeht.

---

[1]) KOHLRAUSCH, K. W. F., SMEKAL-RAMAN-Effekt. Springer 1931. S. 233.
[2]) Vgl. HAUSSER, K. W., loc. cit.

D. Fluorescenzspektren weiterer Substanzen.

Dodekapentaensäure:

$$H_3C-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-COOH.$$

Die Fluorescenz dieser Verbindung ist bei Anregung mit der *Hg*-Linie 366 mμ bei 20° schwach grün, bei −196° etwa 10fach stärker von gleicher Farbe. Das bei dieser Temperatur aufgenommene und ausgewertete Spektrum ist in Fig. 22 dargestellt. Die darin und

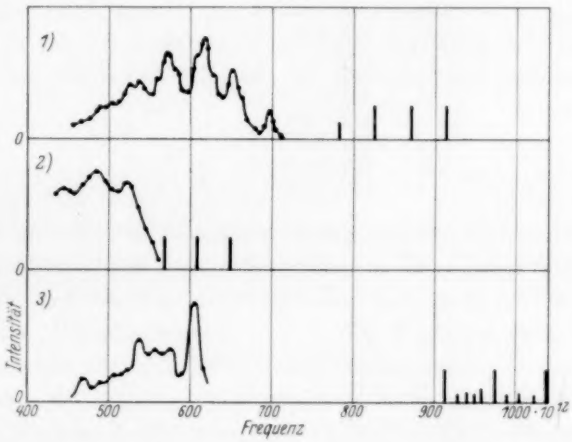


Fig. 22. Die Fluorescenzspektren bei −196° von: *1* Dodekapentaensäure, *2* Isomethylbixin, *3* Diphenyldiacetylen. Lage der Absorptionsbanden durch Striche angedeutet.

ausserdem noch mit dem Komparator auf der Platte gemessenen Abstände stimmen mit denen der Diphenylpolyene innerhalb der Messgenauigkeit überein. Das Spektrum lässt sich also ebenfalls in das aufgestellte Termschema (Fig. 21) unter Annahme des oberen Zustandes bei $698 \cdot 10^{12}\,\nu = 23270$ cm^{-1} einordnen. Es unterscheidet sich nur hinsichtlich der Energieverteilung von den Spektren der Diphenylpolyene, insofern, als das Maximum bei Bande III liegt, die höheren Schwingungsquantenzahlen also bevorzugt sind, während der Abfall nach langen Wellen annähernd in gleichem Masse erfolgt.

Das zum Vergleich eingezeichnete Absorptionsspektrum ist von G. Seitz aufgenommen.

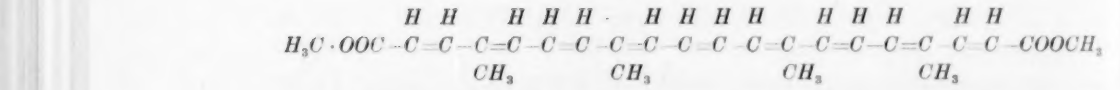
Tabelle 12. Lage und Abstände der Fluorescenzbanden von Dodekapentaensäure in Äther–Alkohol bei −196°.

Bande	Lage Frequenz ν	$\nu \cdot 10^{-12}$		
I	$698 \cdot 10^{12}$		35	
IIa	$663 \cdot 10^{12}$	46		
b	$652 \cdot 10^{12}$		33	34
IIIa	$630 \cdot 10^{12}$	46		
b	$618 \cdot 10^{12}$			
c	$606 \cdot 10^{12}$		34	34
IVa	$584 \cdot 10^{12}$	46		
b	$572 \cdot 10^{12}$			
c	$560 \cdot 10^{12}$		35	34
Va	$537 \cdot 10^{12}$	46		
b	$526 \cdot 10^{12}$		33	
c	$514 \cdot 10^{12}$			35
d	$504 \cdot 10^{12}$		34	
VIa	$491 \cdot 10^{12}$			
b	$480 \cdot 10^{12}$			

Mittel: $\nu_1 = 46 \cdot 10^{12} \sim 1535\ \text{cm}^{-1}$

$\nu_2 = 34 \cdot 10^{12} \sim 1140\ \text{cm}^{-1}$

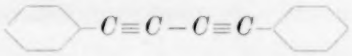
Isomethylbixin:



Die Lösung in Xylol fluoresciert bei 20° schwach rötlichgelb, bei −196° etwa doppelt so stark. Das bei 20° stark verwaschene Fluorescenzspektrum zeigt bei −196° einige Banden, deren Lage zu $524 \cdot 10^{12}$, $485 \cdot 10^{12}$, $445 \cdot 10^{12}\,\nu$ bestimmt wurde. Die Absorptionsbanden liegen bei $568 \cdot 10^{12}$, $607{\cdot}5 \cdot 10^{12}$, $649 \cdot 10^{12}\,\nu$. Auch hier stimmen die Abstände in der Emission (39 und $40 \cdot 10^{12}\,\nu$) und in der Absorption ($39{\cdot}5$ und $41{\cdot}5 \cdot 10^{12}\,\nu$) innerhalb der Messgenauigkeit überein.

Das Spektrum bei −196° (Fig. 22) sieht den Spektren der Diphenylpolyene bei 20° sehr ähnlich: die Energieverteilung ist ungefähr dieselbe, die Banden sind in gleichem Masse ausgeprägt und zeigen dieselben Abstände. Dass dieses Spektrum erst bei −196° Banden erkennen lässt, im Gegensatz zu den Diphenylpolyenen, ist vielleicht dadurch bedingt, dass es gegen äussere Störungen weniger geschützt ist als die Diphenylpolyene, bei denen die Benzolkerne schützend wirken.

Diphenyldiacetylen:



Bei Erregung mit der *Hg*-Linie 313 mμ fluoresciert diese Verbindung bei 20° nicht merklich, bei −196° schwach grün. Das bei dieser Temperatur aufgenommene Spektrum zeigt eine Reihe scharfer Banden (Fig. 22). Die Abstände sind ganz verschieden von denen der Diphenylpolyene. Der Abstand der starken Maxima, der jeweils etwa $67 \cdot 10^{12}\,\nu$ oder 2230 cm^{-1} beträgt und auch in einer RAMAN-Aufnahme gefunden wurde, ist sicher der $-C\equiv C$-Schwingung zuzuschreiben, für die bei KOHLRAUSCH[1]) 2100 bis 2200 cm^{-1} angegeben ist. Das Absorptionsspektrum ist von G. SEITZ aufgenommen.

Diphenyl:

Das bei 20° und −196° aufgenommene Fluorescenzspektrum zeigt einen ganz anderen Spektraltypus als das der Diphenylpolyene. Auch die Abstände der Banden untereinander sind ganz andere. Wegen dieser grossen Verschiedenheiten und des komplizierten Baus des Spektrums wurde auf eine Auswertung verzichtet.

Der Abstand zwischen 1. Emissions- und 1. Absorptionsbande beträgt bei der Dodekapentaensäure $84 \cdot 10^{12}\,\nu$, beim Diphenyldekapentaen $90 \cdot 10^{12}\,\nu$. Der Unterschied ist also nicht gering.

Bei Isomethylbixin ist der Abstand sehr klein, etwa $44 \cdot 10^{12}\,\nu$. Man kann also die bei den Diphenylpolyenen gefundene Abhängigkeit von der Zahl der Doppelbindungen nicht ohne weiteres verallgemeinern, denn darnach müsste hier ein viel grösserer Abstand resultieren.

Bei Diphenyldiacetylen ist der Abstand sehr gross, etwa $305 \cdot 10^{12}\,\nu$, es geht demnach eine grosse Energie für die Fluorescenz verloren.

Solche Abstände zwischen Emissions- und Absorptionsspektrum finden sich nicht bei allen Substanzen. Es zeigte sich z. B. bei Mesoporphyrindimethylester und bei Chlorophyll, dass die stärkste Fluorescenzbande mit der stärksten Absorptionsbande nahezu zusammenfällt, wie schon lange bekannt.

Merkwürdig ist, dass bei den Diphenylpolyenen, wie auch bei den zuletzt untersuchten Stoffen, mit Ausnahme von Diphenyl-

[1]) KOHLRAUSCH, K. W. F., loc. cit.

diacetylen, die in den Emissions- und Absorptionsspektren gefundenen Abstände innerhalb der Messgenauigkeit miteinander übereinstimmen. Zu erwarten wäre eigentlich, dass in den Emissionsspektren, wo die Schwingungsfrequenzen des Normalzustandes in Frage kommen, die Abstände grösser sind als in den Absorptionsspektren, bei denen sich die Schwingungsfrequenzen des angeregten Zustandes überlagern. Diese sind aber im allgemeinen kleiner, da durch die Anregung die Bindungsfestigkeit der Atome gelockert wird.

Bei Diphenyldiacetylen scheint es sich nicht so zu verhalten, denn im Fluorescenzspektrum beträgt der Abstand der starken Banden $67 \cdot 10^{12}\,\nu$, in der Absorption jedoch nur $62 \cdot 10^{12}\,\nu$.

Die Fluorescenz von Dodekapentaensäure und Isomethylbixin ist ein Beweis dafür, dass zur Fluorescenzfähigkeit Ringschlüsse nicht erforderlich sind. Die Wirkung der Ringschlüsse besteht wahrscheinlich nur darin, dass sie die betreffenden Atomgruppen gegen Störungen besonders gut schützen und so die Fluorescenzausbeute grösser und mitunter dadurch erst merkbar werden lassen.

Über den Einfluss der ferromagnetischen Umwandlung auf die Katalysierfähigkeit von Nickel in bezug auf die Reaktion $2\,CO = CO_2 + C$.

Von

J. Arvid Hedvall und **Folke Sandford.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 7. 35.)

Diese Arbeit bildet die III. Mitteilung in der Reihe von Untersuchungen, die zufolge des gefundenen Zusammenhanges zwischen dem magnetischen Zustand eines Katalysators und seiner Katalysierfähigkeit in Gang gesetzt wurden. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist nicht nur die Feststellung, dass der ferromagnetisch-katalytische Effekt auch in bezug auf andere Substrate und Reaktionen als die zuerst beschriebene ($N_2O = N_2 + {}^1/_2O_2$) besteht, sondern auch eine Untersuchung über die diesbezügliche Rolle der Verunreinigungen im Katalysator. Ausserdem wurden noch die Bildungsbedingungen von Nickelcarbid und sein Einfluss auf die Reaktion in unseren Versuchen, wo wie vorher[1]), verhältnismässig grobkörnige *Ni*-Präparate aus feinen Fräserspänen angewendet wurden, studiert.

Die in der I. Mitteilung beschriebene Apparatur (auf die hier hingewiesen wird) wurde auch in der vorliegenden Untersuchung im Prinzip ungeändert gebraucht[1]). Es wird in diesem Zusammenhang auf die dabei hervorgehobenen Vorsichtsmassregeln und Genauigkeitsforderungen noch dringend aufmerksam gemacht. In einer seitdem veröffentlichten Arbeit von K. Fischbeck und F. Salzer[2]) sind nämlich diese Erfahrungen unbeachtet gelassen worden. Dadurch und zum Teil auch anderer nicht ganz glücklicher Versuchsbedingungen wegen wurden von ihnen missweisende Ergebnisse erhalten[3]).

Das von uns in der vorliegenden Untersuchung gebrauchte *CO* wurde aus *HCOOH* hergestellt und nacheinander mit Lösungen aus $FeSO_4$, ammoniakalischem $AgNO_3$, $NaHSO_3$, $NaOH$ und H_2SO_4 gereinigt. In sämtlichen Versuchen wurde das *CO* mit einer Geschwindigkeit von 1·0 cm³/Minute in das Einlassmanometer (G_1 in der Fig. 1 der zitierten I. Mitteilung) eingeleitet. Zur Eichung des mit ungeschützter Spitze im Zentrum des Katalysiergefässes angebrachten

[1]) Hedvall, J. A., Hedin, R. und Persson, O., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 196. [2]) Fischbeck, K. und Salzer, F., Z. Elektrochem. **41** (1935) 158. [3]) Hedvall, J. A., Z. Elektrochem. **41** (1935) 445.

Thermoelementes wurde ausser schmelzendem *Sn* und *Pb* auch kochendes Carbazol (Kp. 354° bis 355°) benutzt. Die Erhitzungsgeschwindigkeit betrug in dem in Frage kommenden Temperaturbereich 1°/Minute. In dem CURIE-Intervall wurden die beiden Manometer Grad für Grad abgelesen. Aus der Eichungskurve (vgl. die I. Mitteilung S. 201) wurden dann die Reaktionsausbeuten ausgerechnet und kurvenmässig (vgl. unten) hier wiedergegeben. Folgende *Ni*-Präparate kamen zur Anwendung.

Bezugsquelle	Hier benutzte Bezeichnung	CURIE-Intervall von uns bestimmt	Unsere Analysenwerte in Prozent							
			Co	*Mn*	*Fe*	*Cu*	*Pb*	*Si*	*S*	*As*
Kahlbaum, Sept. 1934	Ni_{I}	355—361°	0·24	—	0·65	0·13	—	0·04	0·015	—
Kahlbaum, Jan. 1935	Ni_{II}	354—359°	0·22	—	0·20	0·07	—	0·03	0·009	—
Falconbridge, Elektrol.	Ni_{III}	364—370°	0·68	—	0·002	0·002	0·002	—	—	0·004
Gew. Handelsware	Ni_{IV}	290—330°	0·22	0·04	0·32	0·60	—	0·19	0·015	Spuren

Versuchsergebnisse.

A. Der Einfluss von Verunreinigungen und Vorbehandlung.

Von dem bei der Untersuchung über den N_2O-Zerfall gebrauchten *Ni*-Präparat (Kahlbaums reinstes *Ni*; 1933 geliefert) war nichts mehr vorhanden. Um das statt dessen erhaltene Präparat, Ni_{I}, vor der Ausführung der Versuche mit *CO* zu prüfen, wurde sein Verhalten zuerst in bezug auf die bekannte Reaktion $N_2O = N_2 + {}^1/_2\, O_2$ untersucht. Dabei wurde folgendes beobachtet, das für Untersuchungen dieser Art ein nicht geringes Interesse besitzen kann.

Die dem Verlust des Ferromagnetismus entsprechenden Richtungsänderungen der Ausbeutekurven waren schlecht ausgebildet und öfters verwaschen, ein Verhalten, das von den deutlichen und mit grösster Präzision reproduzierbaren „CURIE-Knicken", die mit dem in der I. Mitteilung gebrauchten *Ni*-Präparat immer erhalten wurden, sehr schroff abwich. Dazu kam noch, dass auch bei Temperaturen unterhalb des CURIE-Intervalles Unregelmässigkeiten des Kurvenverlaufes auftraten, die also keinen Zusammenhang mit dem Verlust des Ferromagnetismus des Nickelkatalysators haben konnten.

Ein sorgfältiges Waschen des Katalysatorpräparates mit Äther, um Fett und dergleichen zu entfernen, was übrigens immer zu empfehlen ist, änderte in den beschriebenen Verhältnissen nichts. Die unterhalb des CURIE-Intervalles beginnenden Unregelmässigkeiten waren derart, dass auf eine Entwicklung von im *Ni* gelösten oder sonstwie eingeschlossenen Gasen geschlossen werden konnte. Darauf deutete auch ein bei der Herstellung der *Ni*-Späne auffallender Geruch, der mit dem vorher benutzten Nickel niemals beobachtet wurde. Die Richtigkeit dieser Auffassung konnte auch folgendermassen gezeigt werden. Die mit Äther gewaschenen Späne wurden in das Katalysatorgefäss in den Ofen eingeführt. Der Ofen wurde dann auf etwa 450° eingestellt und das Katalysatorgefäss mit einer

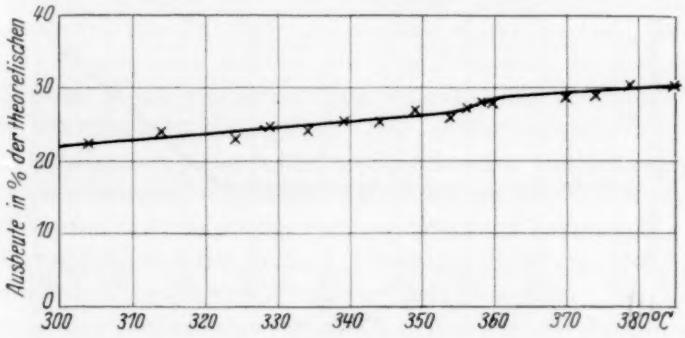


Fig. 1.

Vakuumpumpe während 48 Stunden scharf (etwa 0·001 mm) evakuiert. Mit einem so vorbehandelten *Ni*-Präparat wurden dann Ausbeutekurven erhalten, die keine anderen Unregelmässigkeiten zeigten als den Knick im CURIE-Intervall. Wie aus der Fig. 1 erhellt, war aber dieser Knick mit Ni_{I} noch immer sehr undeutlich, was nunmehr nicht anders erklärt werden konnte als durch die anwesenden, für das Hervortreten des Effektes offenbar ungünstig einwirkenden Verunreinigungen. Zum Vergleich wird hier die entsprechende Kurve für das reinere Ni_{III} in bezug auf dieselbe Reaktion $N_2O = N_2 + {}^1/_2\, O_2$ angeführt (Fig. 2).

Der Einfluss von oft recht geringen Mengen von Fremdstoffen auf die Wirkungsweise eines Katalysators ist allgemein bekannt und in einigen Fällen auch zum Teil erklärt worden. Auch die Lage des CURIE-Intervalles eines ferromagnetischen Stoffes bleibt, wie öfters

nachgewiesen, von dem Vorkommen von Verunreinigungen nicht unberührt. Beispiele letzterer Art sind auch der Tabelle zu entnehmen. So ist das betreffende Intervall für das Präparat Ni_{III}, offenbar des hohen *Co*-Gehaltes wegen, deutlich nach oben verschoben. Im Ni_{IV} bewirkt, wie schon aus dem *Ni—Cu*-Diagramm bekannt, der *Cu*-Gehalt eine Verschiebung nach unten[1]). Unter der Einwirkung der anderen Verunreinigungen wird das Intervall dabei auch stark verbreitert, d. h. der Ferromagnetismus nimmt mit steigender Temperatur erst allmählich ab. Die Rolle der einzelnen Verunreinigungen lässt sich noch weder qualitativ noch quantitativ genau bestimmen. Die resultierenden Einwirkungen setzen sich aus Stoffart und Stoffmenge in noch meistens schwer zu überblickender Weise zusammen.

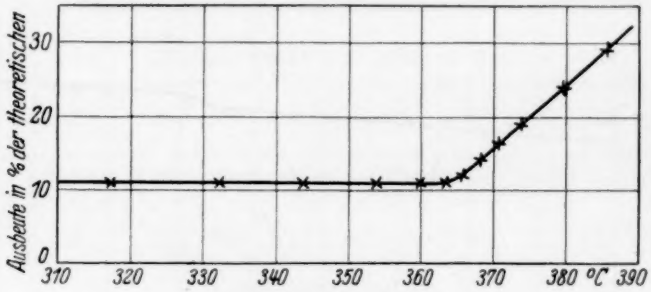


Fig. 2.

Selbstverständlich hat man in solchen Fällen auch mit einer gegenseitigen Beeinflussung der verschiedenen Verunreinigungskomponenten zu rechnen.

Bei dem Präparat Ni_I ist es auffallend, dass die Fremdstoffe keine resultierende Änderung der Lage des CURIE-Intervalles hervorrufen. Die katalytischen Eigenschaften werden um so stärker davon berührt. Wie unsere Versuche mit verschiedenen Nickelsorten zeigen, gilt dies nicht nur für die Eignung des betreffenden *Ni*-Präparats als Katalysator für ein gewisses Substrat bei einer bestimmten Temperatur, sondern auch für die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Temperatur und dem magnetischen (und wohl auch elektrischen) Zustand des Katalysators. Die Bedeutung letzterer Faktoren und die diesbezügliche Einwirkung von Verunreinigungen gibt

[1]) Vgl. auch Versuche mit der Legierung 80 Atomproz. *Ni* + 20 Atomproz. *Cu*. HEDVALL, J. A., Z. Elektrochem. **41** (1935) 447.

Anlass zu Fragestellungen, die einen nicht geringen theoretischen und auch praktischen Wert besitzen.

In dem hier vorliegenden Falle könnte es nahe liegen, das abnorme Verhalten von Ni_{I} im Zusammenhang mit dem hohen Gehalt an *Fe* und *S* zu setzen, weil die Handelsware Ni_{IV}, die ebenfalls *Fe*- und *S*-reicher ist als die anderen Präparate, ähnliche Eigenschaften aufweist. Ein solcher Schluss wäre aber zweifelsohne nicht genügend fest gegründet.

B. Der katalytische Verlauf der Reaktion $2\,CO = CO_2 + C$ im CURIE-Intervall und in der Nähe desselben.

Als Katalysatoren wurden Ni_{II}, Ni_{III} und Ni_{IV} gebraucht. Die Versuchsbedingungen und die chemische Zusammensetzung dieser Präparate (vgl. die Tabelle) wurden schon oben angegeben. Sämtliche Katalysatorpräparate wurden vor dem Gebrauch in der oben beschriebenen Weise gewaschen und entgast. Die Resultate werden unten kurvenmässig angegeben. Den Ausbeutekurven werden für jedes Katalysatorpräparat die entsprechenden Bestimmungen von dem CURIE-Intervall beigefügt. Als Ordinaten letzterer Kurven sind die Stromstärken des Kompensations-Solenoids eingetragen, die bei der Anwendung von der in der I. Mitteilung (S. 202 bis 203) beschriebenen elektromagnetischen Waage gebraucht wurden. Ein Vergleich zwischen den Ausbeutekurven und den Kurven, die den mit steigender Temperatur mehr oder weniger plötzlich abnehmenden Ferromagnetismus darstellen, zeigt das vollständige Zusammenfallen des CURIE-Intervalles mit den Knicken bzw. mit den auftretenden Unregelmässigkeiten auf den Ausbeutekurven. Mit Ni_{II} und Ni_{III} werden dem Anfang der hier steil verlaufenden „CURIE-Kurven" entsprechende plötzliche Richtungsänderungen der Ausbeutekurven erhalten, und das Ende eines CURIE-Intervalles hat ebenfalls sein deutliches Gegenstück auf der Umsetzungskurve, wie aus den Fig. 3 und 4 erhellt. Qualitativ wird in dieser Beziehung bei der Anwendung der Handelsware Ni_{IV} nichts geändert. Der unregelmässige Verlauf der Ausbeutekurve (vgl. Fig. 5) beginnt auch hier im Zusammenhang mit dem Verschwinden des Ferromagnetismus und hört wieder auf bei 330°, wo das mit diesem Präparat sehr breite CURIE-Intervall sein Ende erreicht.

Es wurde in dieser Arbeit ein besonderer Wert darauf gelegt, den Verlauf der Ausbeutekurven gerade in dem Intervall des verschwindenden Ferromagnetismus zu studieren. Durch eine noch

weiter getriebene Kontrolle der konstanten Einlassgeschwindigkeit des Substratgases mit Hilfe von verbesserten Regulierhähnen und durch so dicht wie möglich belegene Beobachtungstemperaturen wurde dieses Ziel auch erreicht. Sämtliche drei Kurven (Fig. 3, 4 und 5) lassen deutlich erkennen, dass sie aus drei Teilen zusammengesetzt sind. Unter und über dem CURIE-Intervall haben wir offenbar mit

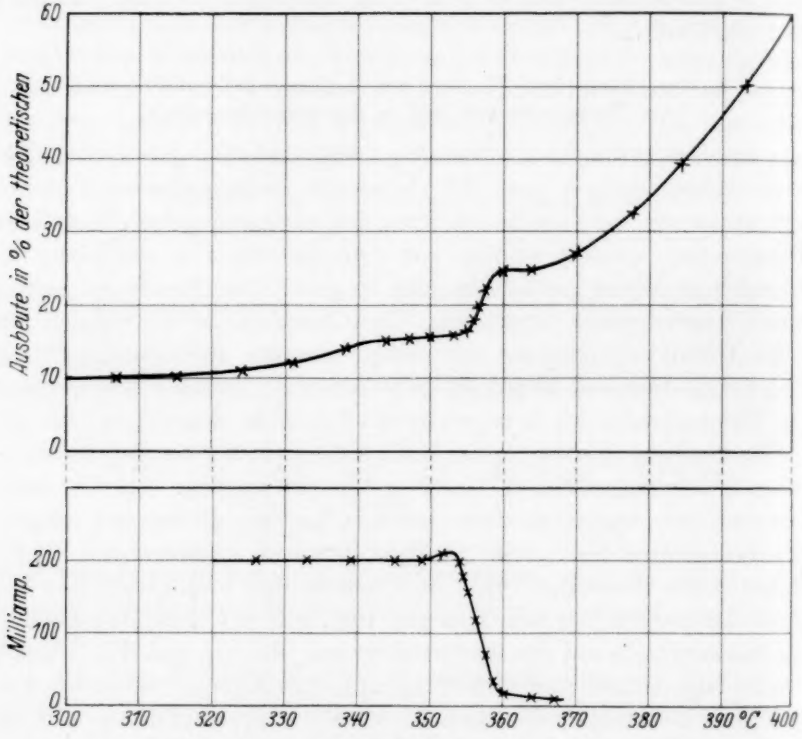


Fig. 3.

zwei ziemlich einheitlich verlaufenden Kurven zu tun, die in der Hauptsache (vgl. unten) der ferromagnetischen bzw. der nur paramagnetischen Form des *Ni* entsprechen. Unsere bisherige Erfahrung zeigt, dass dem letzteren Zustand ein bedeutend grösserer Temperaturkoeffizient zukommt. Zwischen diese beiden Kurven lagert sich ein Gebiet stärkerer Steigung oder unregelmässigen Verlaufes (Ni_{IV}) ein, dem Übergang des Nickels vom ferromagnetischen zum nur paramagnetischen Zustand entsprechend. Dieses Verhalten kann sich

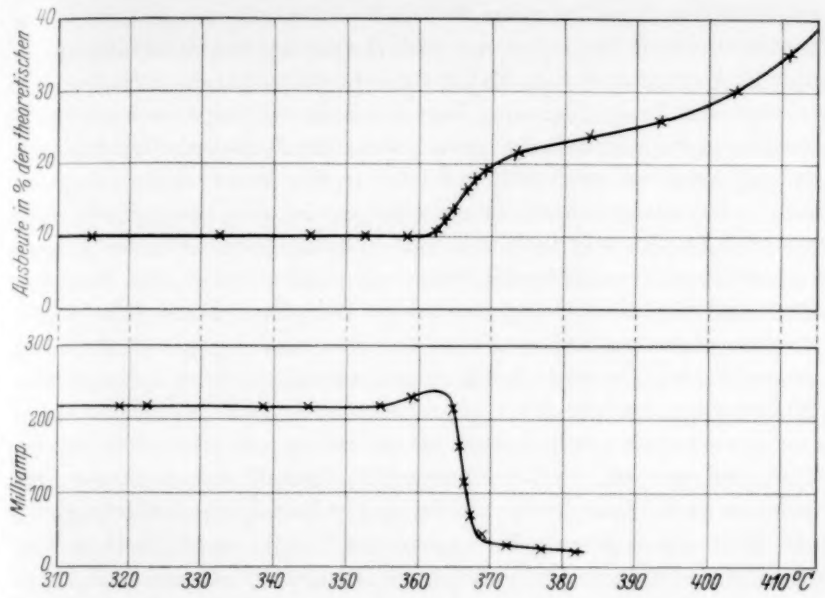

Ausbeute in % der theoretischen
40
30
20
10
0
Milliamp.
300
200
100
0
310
320
330
340
350
360
370
380
390
400
410°C

Fig. 4.

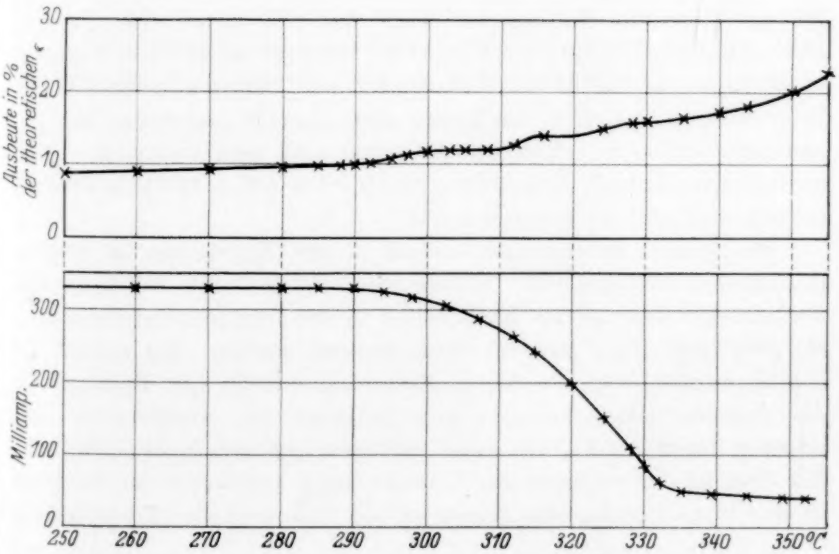

Ausbeute in % der theoretischen
30
20
10
0
Milliamp.
300
200
100
0
250
260
270
280
290
300
310
320
330
340
350°C

Fig. 5.

auch mit sehr stark legierten Nickelsorten wiederholen, wie aus vorher veröffentlichten Versuchen mit einer Legierung von 80 Atomproz. *Ni* und 20 Atomproz. *Cu* als Katalysator in bezug auf dieselbe Reaktion erhellt. Mit dieser Legierung liegt das Intervall des verschwindenden Ferromagnetismus und der gesteigerten katalytischen Aktivität sehr niedrig, zwischen etwa 193° und 203° [1]). Wie zu erwarten, hängt die mehr oder weniger deutliche Ausbildung des Zwischengebietes nicht nur von der Qualität des Katalysatorpräparates und von der Apparatur und den Versuchsbedingungen ab, sondern auch von dem Substrat und der damit vorgenommenen Reaktion. Diese Verhältnisse machen es wahrscheinlich, dass der Zusammenhang zwischen dem magnetischen Zustand des Katalysators und seiner katalytischen Wirkung ein direkter ist.

Eine Reihe von Arbeiten haben sich in jüngerer Zeit mit der Frage befasst, wie der Zerfall von CO_2 über *Ni* eigentlich geschieht und welche Substanz dabei als der wahre Katalystor aufzufassen ist. Die Meinungen gehen sehr auseinander [2]). In einem Bericht über ausgeführte diesbezügliche Versuche äussern H. A. und Th. Bahr, die mit einem *sehr feinkörnigen, durch Reduktion von NiO hergestellten Katalysator gearbeitet haben*, dass unter 270° eigentlich keine Katalyse sondern vielmehr eine chemische Reaktion zwischen *Ni* und *CO* unter Bildung von Ni_3C und CO_2 stattfindet. Bis zur Zersetzung des Carbids bei etwa 380° bis 420° sollte nach ihnen in erster Linie das Carbid der Katalysator sein. Mit Rücksicht auf das Intervall zwischen 270° und etwa 380° bis 420° schreiben die genannten Verfasser: „Nickelmetall (und auch sein Oxyd) ist nicht imstande, die Kohlenoxydspaltung: $2CO = C + CO_2 + 38{\cdot}9\,\text{kcal}$ *dauernd* (kursiv von uns) zu katalysieren [3])."

Mit diesen Erfahrungen stehen unsere Ergebnisse in keinem prinzipiellen Widerspruch. Weder mit N_2O noch mit *CO* kann das Nickelmetall *dauernd* als Katalysator in den Temperaturintervallen, wo *NiO* bzw. Ni_3C gebildet wird, benutzt werden. Bei dem N_2O-Zerfall nimmt, wie aus der I. Mitteilung erhellt, die Deutlichkeit des ferromagnetisch-katalytischen Effektes bei wiederholter Benutzung desselben *Ni*-Präparates zufolge Oxydation recht schnell ab. Mit dem in der vorliegenden Untersuchung angewendeten Substrat ist dies in viel geringerem Ausmasse der Fall, weil die Carbidbildung

[1]) Hedvall, J. A., Z. Elektrochem. **41** (1935) 447. [2]) Bahr, H. A. und Bahr, Th., Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2 (1928) 2177. [3]) loc. cit., S. 2182.

nur sehr langsam geschieht. Von uns ausgeführte Versuche haben, wie zu erwarten, gezeigt, einmal dass die Carbidbildung bei etwa 260° und gewöhnlicher Gasgeschwindigkeit (1·0 cm^3/Minute) mit den aus angegebenen Gründen benutzten *grobkörnigen Ni-Präparaten* und nach 960 Stunden sich nur zu 3 % vollzogen hatte (Ni_{II}), und andererseits auch, dass die Temperatur der merklichen Carbidbildung mit der Qualität des gebrauchten Nickels bedeutend wechselt. Dauerversuche wurden auch in dem uns in erster Linie interessierenden Intervall kurz über und unter 360° ausgeführt. Mit demselben Katalysatorpräparat Ni_{II} konnte dabei nach 192 Stunden nur freier Kohlenstoff nachgewiesen werden und kein Carbid, woraus erhellt, dass die Reaktion in diesem Gebiet katalytisch verläuft. Das Zusammenfallen der Richtungsänderungen der Ausbeutekurven mit den charakteristischen Temperaturen für ferromagnetische Umwandlung der verschiedenen Katalysatorpräparate, und die bei den kurzzeitigen Katalyseversuchen auch bei niedrigeren Temperaturen ausserordentlich geringen Carbidmengen zeigen, dass wir unter den von uns benutzten Versuchsbedingungen mit der Einwirkung des metallischen Nickels zu tun haben. Bei niedrigen Temperaturen übt möglicherweise auch die Bildung oder Katalysatorwirkung von Ni_3C auf den Verlauf der Ausbeutekurven einen geringen Einfluss aus.

Die Untersuchung wurde durch eine Subvention aus der Nobelstiftung der Kgl. Schwed. Akad. d. Wiss. gefördert.

Chalmers Technische Hochschule, Chemisches Laboratorium III.
Juli 1935.

Autorenregister von Band 29.

Beutler, Die Dissoziationswärme des Wasserstoffmoleküls H_2, aus der Rotationsstruktur an der langwelligen Grenze des Absorptionskontinuums bei 850 Å bestimmt. (Über das Absorptionsspektrum des Wasserstoffs. I.) 315.

Boersch und Meyer, Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff auf Graphit bei höheren Temperaturen mittels Elektronenbeugung 59.

Borén, Ståhl und Westgren, Kristallstruktur und Zusammensetzung des rhombischen Kobaltsilicides 231.

Brenschede und Schumacher, Über das Bromoxyd Br_2O. (Vorläufige Mitteilung) 356.

Clusius, Bemerkung über die Dampfdruckdifferenz der Ortho- und Paramodifikationen der Wasserstoffisotope 159.

— und Bartholomé, Zur Rotationswärme des schweren Orthowasserstoffs 162.

Conrad-Billroth, Die Absorption substituierter Benzole. VI. Methylbenzole und Xylonitrile 170.

Dostal und Mark, Über den Mechanismus von Polymerisationsreaktionen. I 299.

Fajans und Lühdemann, Zur Frage der Nichtadditivität der Äquivalentrefraktion starker Elektrolyte bei grösseren Konzentrationen. XLIII. Mitteilung der Refraktometrischen Untersuchungen 150.

Geib und Steacie, Austauschreaktionen mit D-Atomen 215.

Ghosh, Narayanmurti und Roy, Die photochemische Oxydation von Mandelsäure durch Methylenblau unter Verwendung von Uranylnitrat als Photosensibilisator 236.

Gockel, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung XLII. Die Raman-Spektren von Naphthalin und seinen Monoderivaten 79.

Hausser, Kuhn, Smakula und Kreuchen, Lichtabsorption und Doppelbindung. I. Aufgaben und Methoden 363.

— — — und Hoffer, Lichtabsorption und Doppelbindung. II Polyenaldehyde und Polyencarbonsäuren 371.

— — — und Deutsch, Lichtabsorption und Doppelbindung III. Untersuchungen in der Furanreihe 378.

— — — Lichtabsorption und Doppelbindung. IV. Diphenylpolyene 384.

— — und Seitz, Lichtabsorption und Doppelbindung. V. Kohlenstoffdoppelbindungen bei tiefer Temperatur 391.

— — und Kuhn, Lichtabsorption und Doppelbindung. VI. Über die Fluorescenz der Diphenylpolyene 417.

Hägg, Die Kristallstruktur des magnetischen Ferrioxyds, γ-Fe_2O_3 95.

— Zur Kenntnis der kubischen Natrium—Wolfram-Bronzen 192.

— und Söderholm, Die Kristallstrukturen von Mg—Al-Spinellen mit Al_2O_3-Überschuss und von γ-Al_2O_3 88.

Hedvall und Pauly, Über einen chemisch-elektrischen Curie-Punkt-Effekt, ein Analogon zu dem chemisch-magnetischen 225.

— und Sandford, Über den Einfluss der ferromagnetischen Umwandlung auf die Katalysierfähigkeit von Nickel in bezug auf die Reaktion $2\,CO = CO_2 + C$ 455.

Herold, Beitrag zur Deutung der Reaktion zwischen Allylsenföl und Piperidin 121.
— Molekularpolarisation und Assoziation 259.
Hertel, Die eindimensionale Änderung des Kristallgitters beim Übergang von Veronal zu Dial 117.
— und Dressel, Über den Einfluss von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen 178.
— und Dumont, Molekülbau und Kristallsymmetrie. Feinstrukturanalyse des 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretriäthylesters 112.
Jost und Linke, Versuche zur „Elektrolyse" fester Legierungen 127.
— und Widmann, Über die Diffusion von Wasserstoff und von Deuterium in Palladium I 247.
Kohlrausch und Ypsilanti, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung XLIII. Raman-Effekt und freie Drehbarkeit. II 274.
— und Stockmair, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung XLIV. Raman-Effekt und freie Drehbarkeit. III 292.
Kornfeld, Die photochemische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in wässeriger Lösung 205.
Kuhn und Biller, Drehungsbeitrag chromophorer Gruppen bei analog gebauten Verbindungen 1.
— — Die Rotationsdispersion von α-Jodpropionsäure und β-Octyljodid 256.
Lühdemann, Über die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion einiger Salze und Säuren in wässeriger Lösung. XLII. Mitteilung der Refraktometrischen Untersuchungen 133.
Misch, Strukturen intermetallischer Verbindungen des Berylliums mit Kupfer, Nickel und Eisen 42.
Sakurada, Über die gleichzeitige Entstehung der Zweier- und Dreierkomplexe bei der Dipolassoziation 104.
Schloszberger, Das Kupferamalgam *CuHg* mit der Struktur des γ-Messings 65.
Schottky, Über den Mechanismus der Ionenbewegung in festen Elektrolyten 335.
Thiessen und Wittstadt, Kristalle und Schmelze im gedehnten Kautschuk. (Vorläufige Mitteilung) 359.
Trieschmann, Oberflächenspannung und Solvatation 328.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.